PHOTOEMISSIONSMESSUNGEN MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG AN PSEUDOTERNÄREN BORIDEN $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ MIT R = Y,Ho UND T = Ru,Ir ZUR UNTERSUCHUNG SUPRALEITENDER UND MAGNETISCHER EIGENSCHAFTEN

von

RICHARD KNAUF

aus

Nürnberg

Diss
Erlangen

1986 № 212

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0011

PHOTOEMISSIONSMESSUNGEN MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG AN PSEUDOTERNÄREN BORIDEN $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ MIT R = Y,Ho UND T = Ru,Ir ZUR UNTERSUCHUNG SUPRALEITENDER UND MAGNETISCHER EIGENSCHAFTEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

RICHARD KNAUF

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 6.März 1986

Vorsitzender der Promotionskommission:
Professor Dr. K. Brodersen
Institut für Anorganische Chemie

Erstberichterstatter: Professor Dr. G. Saemann-Ischenko
Physikalisches Institut

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Müller
Institut für Angewandte Physik

INHALTSVERZEICHNIS

A.Einleitung 1

B.Eigenschaften ternärer und pseudoternärer Boride 4

1.Gitterstruktur 4
2.Supraleitende Eigenschaften 9
3.Magnetische Eigenschaften 15
4.Elektronische Eigenschaften 19

C.Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie 22

1.Der Photoemissionsprozeß im Einteilchenbild 22
2.Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission 24
3.Intrinsische Korrekturen und Mehrteilcheneffekte 30
4.Photoemission mit Synchrotronstrahlung 32

D.Experimenteller Aufbau der Photoemissionsapparatur 37

1.Der FLIPPER II Monochromator, optische Strahlführung 37
2.Der Energieanalysator 41
3.Datenaufnahme und Experimentsteuerung 42

E.Herstellung und Charakterisierung der Proben 46

1.Herstellung 46
2.Röntgenstrukturanalyse 47
3.Suszeptibilitätsmessungen, Phasendiagramme 51
4.Neutronenstreuung an $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ 56

F.Ergebnisse und Diskussion der Photoemissionsmessungen 59

1.Die pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ 59
2.Die pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ 76
3.Die binären Verbindungen $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ 82
4.Die binären Verbindungen RhB,RuB und IrB 87

G.Erklärung des $T_c(x)$-Verhaltens 93

1.Modell für die Substitution Rh→Ru 93

2.Modell für die Substitution Rh→Ir 101

3.Übergangsbreiten des supraleitenden Phasenübergangs 108

H.Einfluß der elektronischen Struktur auf die magnetischen Eigenschaften 114

1.Die RKKY-Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten 114

2.Modell für den Übergang von Antiferro- zu Ferromagnetismus im System $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ 117

I.Zusammenfassung 124

Literaturverzeichnis 127

Lebenslauf 142

Danksagung 143

A.Einleitung

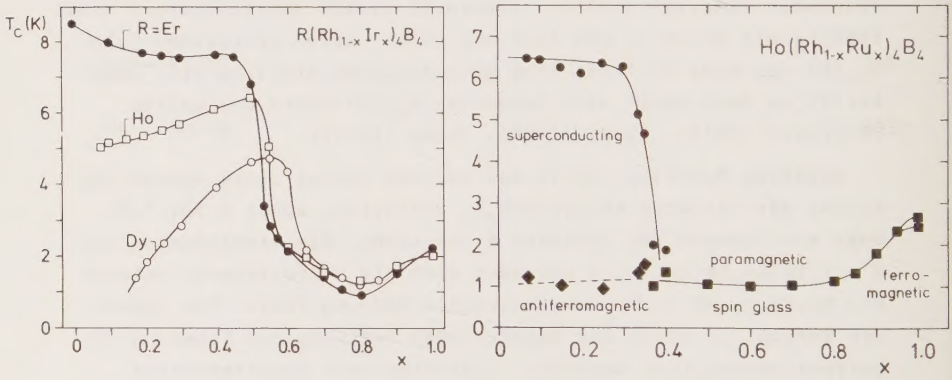
Seit der Entdeckung der Supraleitung durch Kammerlingh Onnes im Jahre 1911 war ein Forschungsschwerpunkt der Tieftemperaturphysik, neue Materialien und Verbindungen mit immer höheren kritischen Temperaturen T_c zu finden, nicht zuletzt deshalb, um sie für technologische Anwendungen einsetzen zu können. Während Elementsupraleiter nur bis maximal 13 K supraleitend werden, sind in der Klasse der binären Verbindungen (A15 Struktur), was die Kombination von hohen kritischen Temperaturen (T_c bis 23 K), obere kritische Magnetfelder ($H_{c2}(0)$ bis zu 40 Tesla) und hohe kritische Stromdichten (j_c oberhalb 10^6 A/cm^2) angeht, die besten bisher bekannten Supraleiter anzutreffen /Müller (1980), Nölscher (1984)/.

Im Jahre 1972 entdeckten Matthias und Mitarbeiter Supraleitung in einigen ternären Molybdänsulfiden, den sogenannten Chevrelphasen /Chevrel (1971)/. Innerhalb dieser Substanzklasse nimmt $PbMo_6S_8$ mit einem T_c von 15 K und einem oberen kritischen Feld $H_{c2}(0)$ von etwa 60 Tesla eine herausragende Stellung ein, übertrifft es doch damit alle bekannten $H_{c2}(0)$-Werte bei weitem /Odermatt (1974), Okuda (1980), Foner (1974)/.

Wiederum Matthias (1977) war es, der einige Jahre später die Klasse der ternären Boride RRh_4B_4 entdeckte, wobei R für Y,Th oder ein Element der Seltenen Erden steht. Die Verbindungen mit R = Y,Th,Nd,Sm,Er,Tm,Lu erwiesen sich als supraleitend, während R = Gd,Tb,Dy,Ho zu ferromagnetischer Ordnung führt. Die ternären Boride, in denen die magnetischen Seltenen-Erd-Ionen ein reguläres Untergitter besetzen, lieferten neue experimentelle Möglichkeiten, die Wechselwirkung zwischen den beiden Ordnungsphänomenen Supraleitung und Magnetismus zu untersuchen. Das Studium dieser Verbindungen in den letzten Jahren hat viel zum Verständnis der Koexistenz von Supraleitung und langreichweitiger magnetischer Ordnung beigetragen.

Die Untersuchung der pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ mit R = Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Lu,Y und T = Ru,Ir zeigte einen unerwar-

teten, drastischen Abfall von T_c bei Erreichen einer kritischen Konzentration x_{cr} (typischerweise x_{cr} = 0.35-0.60) innerhalb eines schmalen Konzentrationsintervalls Δx. Dieser allgemeine Befund erschien um so bemerkenswerter, als dieses Verhalten in zwei verschiedenen Kristallstrukturen (primitiv tetragonal pt, body-centered-tetragonal bct), im Falle von magnetischen wie nicht-magnetischen R-Atomen, und für Übergangsmetalle T, die entweder die Valenzelektronenzahl ändern (Rh→Ru), oder sie konstant lassen (Rh→Ir), auftritt. Neben dem extrem nicht-linearen T_c-Verlauf wird in einigen Systemen (R = Ho und Dy, T = Ru), wie Neutronenstreuexperimente zeigen, eine Änderung der magnetischen Ordnung von Antiferromagnetismus in Koexistenz mit Supraleitung für $x<x_{cr}$ zu Ferromagnetismus für x-Werte nahe 1 beobachtet, obwohl die Substitution lediglich im Übergangsmetall-Untergitter erfolgt. Hingegen läßt die Ersetzung von Rh durch Ir die Art der magnetischen Ordnung unverändert.



T_c-Abfall in den pseudoternären Verbindungen $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$.

Die Ursachen für diese ungewöhnlichen supraleitenden und magnetischen Eigenschaften konnten bisher nur teilweise geklärt werden. Das qualitativ ähnliche Auftreten eines drastischen T_c-Abfalls in all den pseudoternären Verbindungen der Zusammensetzung

$R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ hat zu Spekulationen geführt, daß dies auf einen universellen Mechanismus zurückzuführen sei /Johnston (1980a)/. In keiner der bisher angestellten Untersuchungen konnte jedoch ein Hinweis auf ein nicht-lineares Verhalten eines Parameters gefunden werden, der zur Klärung dieses Mechanismuses hätte beitragen können.

Ziel dieser Arbeit war es, nach stöchiometrieabhängigen Eigenschaften der elektronischen Struktur zu suchen, die den beobachteten T_c-Abfall erklären können. Hierfür wurden pseudoternäre Systeme der Zusammensetzung $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ mit R = Ho,Y sowie T = Ru,Ir hergestellt und mittels hochauflösender Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die elektronische Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermikante gelegt, da diese von fundamentaler Bedeutung sowohl für die Supraleitung als auch die magnetische Austauschwechselwirkung ist. Ein Vergleich der Ergebnisse für die einzelnen Systeme untereinander erlaubt es, den Einfluß der Besetzung des Übergangsmetall- wie des R-Untergitters zu untersuchen.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über wichtige Eigenschaften ternärer und pseudoternärer Boride gegeben. Teil C bringt wesentliche Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie, die für das Verständnis und die Interpretation der Spektren notwendig sind. Kapitel D stellt die Photoemissionsapparatur vor, mit der die Meßdaten gewonnen wurden. Nachdem in Abschnitt E auf die Probenpräparation und -charakterisierung eingegangen worden ist, bringt Teil F die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen. Hierin eingeschlossen sind Daten für die ebenfalls untersuchten binären Verbindungen RhB,RuB,IrB und $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$,$Rh_{0.20}Ru_{0.80}$. Die Photoemissionsdaten, zusammen mit theoretischen Bandstrukturrechnungen, bilden die Basis für die Erklärung des $T_c(x)$-Verhaltens, die in Kapitel G folgt. An gleicher Stelle wird versucht, die gemessenen Breiten des supraleitenden Phasenübergangs zu deuten. Das letzte Kapitel H ist schließlich der Frage gewidmet, ob die x-abhängigen Änderungen der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften im Falle T = Ru und R = Ho korreliert sind.

B.Eigenschaften ternärer und pseudoternärer Boride

In den folgenden Abschnitten kann zwangsläufig nur ein Überblick über die vielfältigen Eigenschaften dieser umfangreichen Substanzklasse gegeben werden. Der Schwerpunkt liegt auf den in dieser Arbeit untersuchten bzw. damit verwandten Verbindungen. Eine umfangreiche Behandlung des Themenbereichs findet sich u.a. bei Shenoy (1981), Buckel (1982), Rossel (1983), Fischer (1982), Maple (1982a) bzw. den hierin zitierten Referenzen.

1.Gitterstruktur

Die ternären Verbindungen RRh_4B_4 sowie die pseudoternären Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ kristallisieren in der primitiv tetragonalen $CeCo_4B_4$-Struktur /Kuzma (1972), Vandenberg (1977)/. Sie ist in Abb. 1 dargestellt. Die R-Atome besetzen ein verzerrtes NaCl-Untergitter (fcc), ebenso die Zentren der tetraedrischen T_4-Cluster, während die Bor-Atome in Form dimerer Hanteln angeordnet sind. Die Intraclusterabstände der Rh-Atome (2.6-2.8 Å) in RRh_4B_4 sind vergleichbar zu dem Wert für Rh-Metall (2.69 Å). Während die Rh-Rh Interclusterabstände in den a-b Ebenen in der gleichen Größe liegen (2.6-2.7 Å), sind sie zwischen zwei Ebenen deutlich größer (3.1 Å), so daß es zur Ausbildung eines quasi-zweidimensionalen Netzwerkes kommt /Yvon (1980,1982)/.

Clusterbildung von Übergangsmetall-Atomen findet man auch in anderen ternären Hoch-T_c-Supraleitern wie beispielsweise Chevrelphasen. Eine teilweise Lokalisation der Rh 4d-Elektronen innerhalb des Clusters ist möglicherweise die Ursache für eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante - ein Kriterium für das Auftreten hoher Sprungtemperaturen. Bandstrukturrechnungen von Jarlborg (1977) und Freeman (1979,1980) zeigen in der Tat für RRh_4B_4 eine hohe partielle Rh 4d-Zustandsdichte bei E_F. Hierauf wird jedoch in Abschnitt C.4 noch eingegangen.

Zwischen den tetragonalen Gitterparametern besteht für die $CeCo_4B_4$-Struktur näherungsweise die Beziehung $c = \sqrt{2} \cdot a$, wobei $a = 5.3$ Å und $c = 7.4$ Å typische Werte darstellen. Ku (1980a)

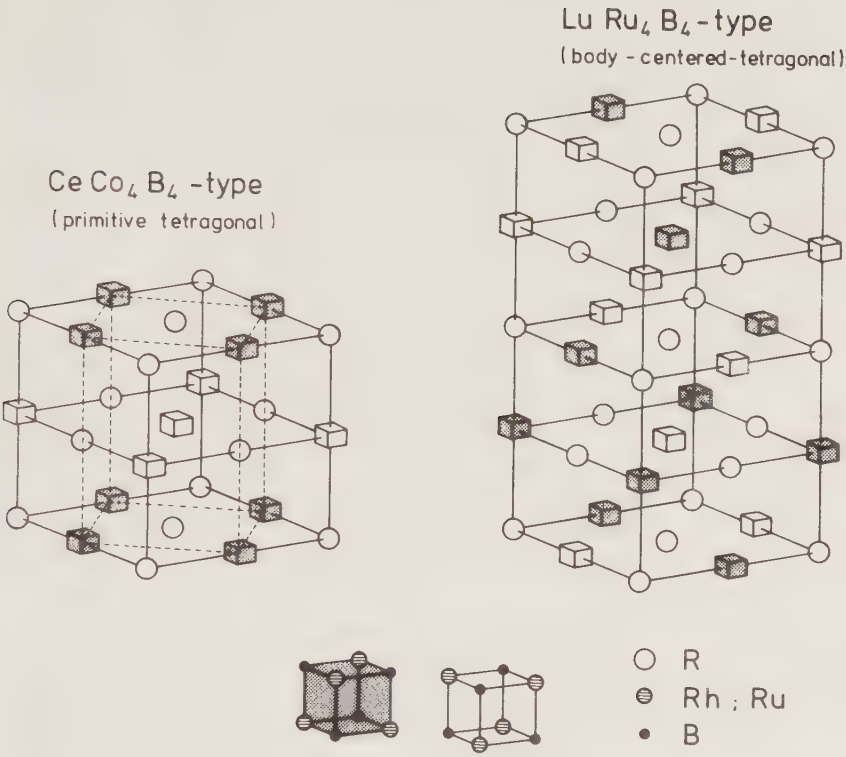


Abb. 1: Kristallstrukturen des primitiv tetragonalen $CeCo_4B_4$-Typs und des tetragonal-innenzentrierten $LuRu_4B_4$-Typs. Die kristallographische Einheitszelle für die pt-Struktur ist gestrichelt eingezeichnet, für die bct-Struktur umfaßt sie den vollen Quader. Die beiden Würfeltypen beschreiben die unterschiedliche Orientierung der Rh_4B_4-Tetraeder. Die B-B Abstände sind nicht maßstäblich.

findet in dem Legierungssystem $Er(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ ein mehr oder weniger monotones Ansteigen von a um etwa 0.18% bei gleichzeitiger Abnahme von c um circa 0.14%. Hieraus resultiert eine Verkleinerung des c/a-Verhältnisses von 1.39 auf 1.35 (Abb. 2). Wegen der monotonen Variation kann die Änderung der Gitterparameter als mögliche Ursache des T_c-Abfalls jedoch ausgeschlossen werden.

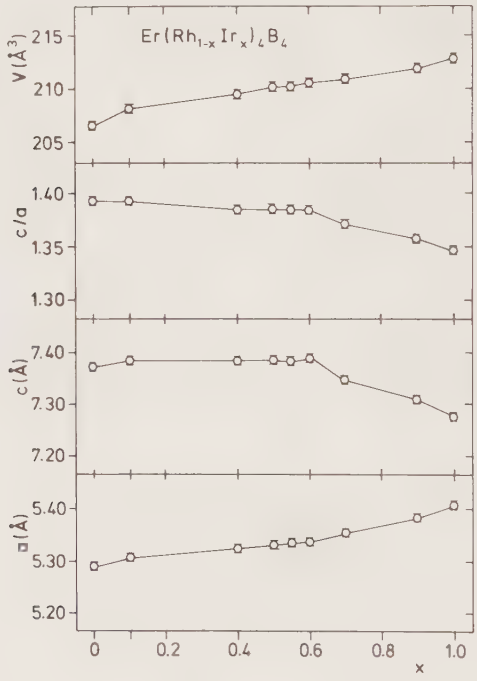


Abb. 2: Gitterparameter a, c, c/a sowie das Volumen der Einheitszelle für pt $Er(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ /Ku (1980a)/.

1977 entdeckte Johnston eine body-centered-tetragonale Modifikation der ternären RRh_4B_4 Verbindungen, indem er einige Prozent Rh durch Ru substituierte. Die Struktur, in der Literatur als $LuRu_4B_4$-Typ bekannt, ist ebenfalls in Abb. 1 gezeigt. Der

Vergleich mit der $CeCo_4B_4$-Struktur verdeutlicht die Ähnlichkeit. Wiederum bilden die R-Atome und die Zentren der T_4-Cluster ein leicht verzerrtes NaCl-Gitter. Der wesentliche Unterschied besteht in einer Umorientierung eines jeden zweiten Tetraeders innerhalb einer a-b Ebene. Die kristallographische Einheitszelle enthält jetzt acht Formeleinheiten. Verglichen zur $CeCo_4B_4$-Struktur verdoppelt sich c, während a um den Faktor $\sqrt{2}$ zunimmt (typische Werte: a = 7.4 Å, c = 14.9 Å), so daß näherungsweise gilt: c/a = 2. Durch die Umorientierung geht die quasi-zweidimensionale Schichtung der T_4-Tetraeder verloren; sie bilden nun ein dreidimensionales Netzwerk.

In neuerer Zeit ist es auch gelungen, die bct Struktur ohne Ru-Zusatz im Falle von $HoRh_4B_4$ und $ErRh_4B_4$ zu stabilisieren /Iwasaki (1983,1985), Genicon (1983)/. Während pt $HoRh_4B_4$ bei 6.6 K ferromagnetisch ordnet /Matthias (1977)/ und pt $ErRh_4B_4$ Reentrant-Verhalten (Erläuterung siehe Abschnitt B.2) zeigt mit ebenfalls ferromagnetischer Ordnung bei 0.9 K /Fertig (1977)/, findet man für die bct Modifikation in beiden Fällen Supraleitung in Koexistenz mit Antiferromagnetismus.

Wie schon im pt Legierungssystem $Er(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ ändern sich in den bct Substitutionsreihen die Gitterparameter mit wachsendem x. Die Pulverdiffraktometriedaten von Horng (1982) für $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ zeigen allerdings gerade eine entgegengesetzte Tendenz. Mit wachsendem x nimmt auch c zu, während a abnimmt. Daraus resultiert ein Anstieg im c/a-Verhältnis von 1.99 auf etwa 2.01 (siehe Abb. 3). Johnston (1977) weist darauf hin, daß in allen untersuchten $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ Systemen hohe (niedrige) T_c-Werte beobachtet werden, wenn c/a kleiner (größer) als 2 ist, was einer Stauchung bzw. Streckung der Gitterstruktur in c-Richtung entspricht. Aus den Messungen von Horng (1981,1982), Johnston (1982b) und Ku(1980a) an $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ ergibt sich sogar, daß an der Stelle x_{cr} das c/a-Verhältnis ziemlich genau 2 ist. Jedoch ist wiederum wegen der monotonen Variation der Gitterparameter ein kausaler Zusammenhang mit dem abrupten T_c-Abfall für $x>x_{cr}$ auszuschließen, zumal er in den pt und bct Systemen beobachtet wird , die Änderungen der Gitterparame-

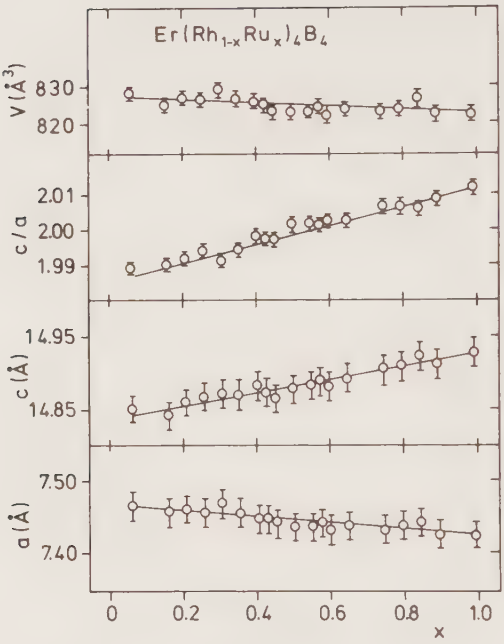


Abb. 3: Gitterparameter a, c, c/a sowie das Volumen der Einheitszelle für bct $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ /Horng (1982)/.

ter aber in entgegengesetzte Richtungen laufen. Diese Aussage wird unterstützt durch Messungen der Druckabhängigkeit von supraleitenden und magnetischen Übergangstemperaturen /Shelton (1980, 1981)/. In allen untersuchten bct Verbindungen wurde ein lineares Verhalten beobachtet. Diskontinuitäten in $T_c(p)$, wie sie für pt $LuRh_4B_4$ /Shelton (1978), DeLong (1981)/ und pt YRh_4B_4 /Vining (1981)/ gefunden wurden, sind möglicherweise auf druckinduzierte Gittertransformationen zurückzuführen.

Von Horng (1982) wurden auch Röntgendiffraktionsmessungen an Einkristallen von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ durchgeführt. Hierdurch wurden

u.a. die Ru-Ru, Ru-B und B-B Intra- und Interclusterabstände bestimmt. Auch hier wurde im Rahmen der Fehlergrenzen ein lineares Verhalten gefunden. Die Werte für die B-B Dimerabstände revidieren die von Johnston (1982b) postulierte Nichtlinearität in den B-B Paarabständen. Seine Analyse stützte sich auf Röntgendaten von Yvon (1980), die, allerdings nur für eine Zusammensetzung (x = 0.50), ein auffallend abweichendes Verhalten zeigten. Johnston schloß daraus einen abrupten Ladungstransfer von den Übergangsmetall T_4-Clustern auf die als 'Elektronenfallen' wirkenden B_2-Dimere. Dies sollte zu Änderungen der Zustandsdichte und somit T_c führen. Neben den schon genannten neueren Röntgendaten stehen auch Augermessungen von Hamaker (1983b) zur Untersuchung der lokalen Bor-Zustandsdichte im Widerspruch zu diesen Vorstellungen.

2.Supraleitende Eigenschaften

Die vergleichsweise hohen supraleitenden Sprungtemperaturen hatten ternäre Boride wie $LuRh_4B_4$ und YRh_4B_4 bzw. davon abgeleitete Verbindungen als potentielle Kandidaten für neue Hochtemperatur-Supraleiter erscheinen lassen. Weit wichtiger erwies sich aber die Möglichkeit, mit ihnen die Wechselwirkung zwischen Supraleitung und langreichweitiger magnetischer Ordnung zu studieren. Hierfür sind im wesentlichen zwei Gründe maßgebend: zum einen ist die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Leitungselektronen und den lokalisierten magnetischen Momenten der Seltenen-Erd-Ionen gering. Andererseits besetzen die R-Atome, relativ weit voneinander getrennt, ein reguläres Untergitter, so daß nur eine schwache Wechselwirkung untereinander besteht (vergl. Abschnitt B.3). Dies führt dazu, daß trotz eines hohen Anteils (≈11%) magnetischer Seltener-Erd-Ionen Supraleitung und langreichweitige magnetische Ordnung koexistieren bzw. als konkurrierende Phänomene mit vergleichbaren Ordnungstemperaturen auftreten.

Abb. 4 gibt einen Überblick über supraleitende kritische Temperaturen bzw. magnetische Ordnungstemperaturen von RRh_4B_4. Be-

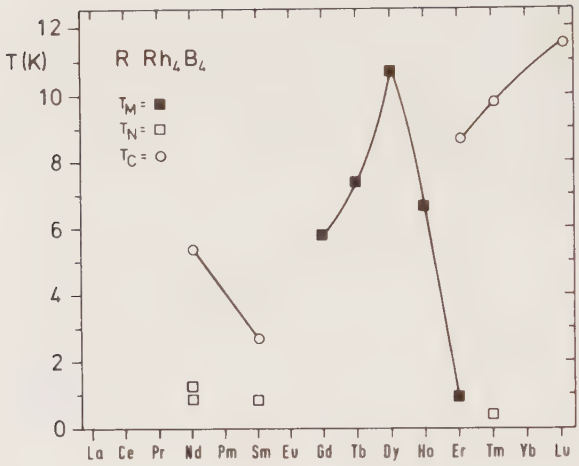


Abb. 4: Supraleitende kritische (T_c), Néel- (T_N), und Curie-Temperaturen (T_M) von RRh_4B_4-Verbindungen. Die Legierungen mit R = La,Ce,Pr,Eu,Yb konnten nicht hergestellt werden /Maple (1982b)/.

trachtet man die T_c-Reduzierung, ausgehend vom nicht-magnetischen Lu (vollgefüllte 4f-Schale) über Tm und Er, so läßt sich ein Minimum dieser Kurve bei Gd mit halbgefüllter 4f-Schale extrapolieren. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abrikosov-Gorkov-Theorie (1961), gemäß der die T_c-Absenkung durch paramagnetische Verunreinigungen mit dem deGennes-Faktor $G = (g_J-1)^2 J(J+1)$ skaliert, der für Gd ein Maximum erreicht. Hierbei bezeichnet g_J den Landé g-Faktor und J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses. Die Tatsache, daß diese Theorie, ursprünglich nur für isolierte paramagnetische Verunreinigungen entwickelt, anwendbar ist, ist ein weiterer Hinweis auf eine geringe Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander.

Die Daten von Abb. 4 spiegeln auch das Reentrant-Verhalten von $ErRh_4B_4$ wieder, das von Fertig (1977) entdeckt wurde: nachdem

die Verbindung bei T_{c1} = 8.7 K supraleitend geworden ist, tritt bei der kritischen Temperatur T_{c2} = 0.93 K ferromagnetische Ordnung ein und zerstört die Supraleitung /Maple (1980), Ott (1978)/. Reentrant-Supraleitung wurde inzwischen auch in anderen ternären und pseudoternären Boriden gefunden.

Nach der Extrapolation der T_c-Werte würde man für $HoRh_4B_4$ ein T_c um 6 K erwarten. Tatsächlich tritt aber zuvor bei 6.7 K ein ferromagnetischer Phasenübergang auf, was eine Supraleitung in dieser Verbindung unterdrückt.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Supraleitung und Magnetismus besteht in dem Studium pseudoternärer Systeme. Bei der einen Art von hierbei untersuchten Substanzen handelt es sich um Verbindungen der Stöchiometrie $(R^1_{1-x}R^2_x)Rh_4B_4$. Abb. 5 zeigt beispielhaft hierfür das Phasendiagramm von $(Er_{1-x}Ho_x)Rh_4B_4$, wie es von Johnston (1978) und Adrian (1980) bestimmt wurde. Reentrant-Verhalten wird bis x = 0.90 be-

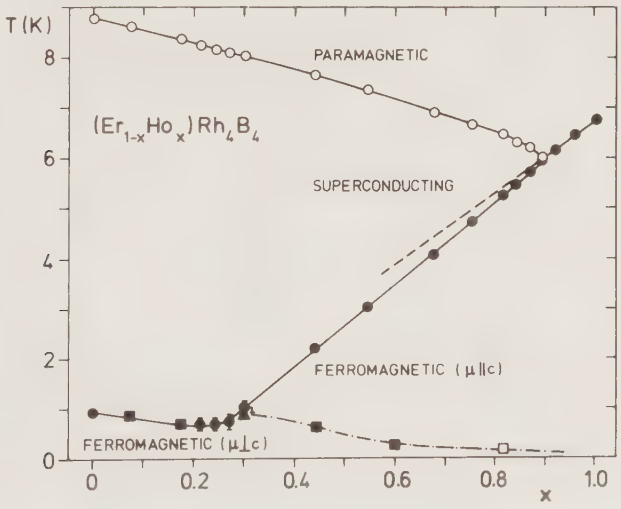


Abb. 5: Phasendiagramm von $(Er_{1-x}Ho_x)Rh_4B_4$, bestimmt durch ac-Suszeptibilitäts- und Neutronenstreumessungen /Maple (1982b)/.

obachtet. Die T_c-Absenkung erfolgt im ganzen supraleitenden Bereich linear mit x. Wie Neutronenstreumessungen ergeben, herrscht in der Verbindungsreihe eine konkurrierende ferromagnetische Ordnung der Ho^{3+}-Ionen parallel zur tetragonalen c-Achse und der Er^{3+}-Ionen senkrecht hierzu in der Basalebene.

In Abb. 6 sind die Ergebnisse für $(Lu_{1-x}R_x)Rh_4B_4$ zusammengefaßt /McKay (1980)/. Aufgetragen ist die Steigung der linearen T_c-Absenkung $(T_c(0) - T_c(x))/x$ für verschiedene Substituenden R. Wie schon eingangs des Abschnittes erwähnt, ist diese Größe proportional zum deGennes-Faktor G. Da die Reduktion von T_c für nicht-magnetisches La Null sein sollte, wurde in Abb. 6 eine Basislinie zwischen dem Wert der Absenkung für R = La und dem Nullpunkt bei R = Lu angenommen, bezüglich derer die deGennes-Kurve berechnet wurde. Sie stimmt ab Gd für die schwereren Seltenen Erden gut mit den gemessenen Werten überein. Die deutliche Abweichung für die leichteren Substituenden ist möglicherweise auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen (vergl. Kapitel B.3).

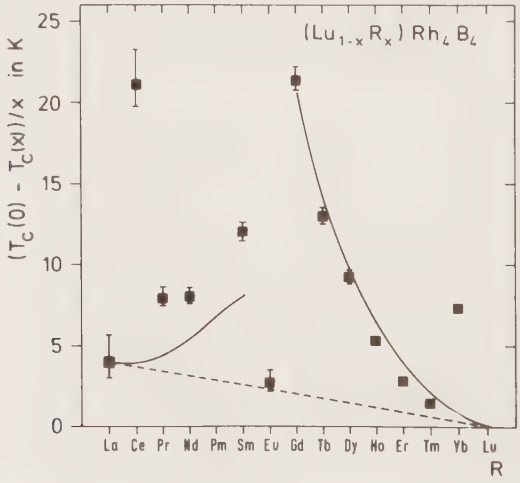


Abb. 6: Rate der T_c-Absenkung in $(Lu_{1-x}R_x)Rh_4B_4$ für verschiedene Seltene Erden. Die durchgezogene Linie beschreibt die deGennes-Kurve /McKay (1980)/.

Eine weitere Klasse pseudoternärer Boride erhält man durch Substitution von Rh durch ein anderes Übergangsmetall T, was zu einer Stöchiometrie $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ führt. Auf diese Weise kann der Einfluß der Besetzung des Übergangsmetall-Untergitters auf supraleitende und magnetische Eigenschaften, sowie deren Wechselspiel ohne Zerstörung der Integrität des R-Untergitters untersucht werden.

Gemeinsames und zugleich markantestes Merkmal dieser Legierungsreihen (T = Ru,Ir) ist ein abrupter T_c-Abfall bei Überschreiten einer kritischen Konzentration x_{cr}. Er erfolgt in einem relativ schmalen Konzentrationsbereich $\Delta x \leq 0.10$ und tritt sowohl bei isoelektronischer Substitution (Rh→Ir) auf, wie auch beim Einbau von Ru mit einem d-Elektron weniger als Rh. Abb. 7 zeigt zusammengefaßt die supraleitenden Phasendiagramme für T = Ir und R = Dy,Ho,Er, wie sie sich aus den Messungen von Ku (1980a,b,c, 1981) ergeben. Während die T_c-Absenkung im Bereich

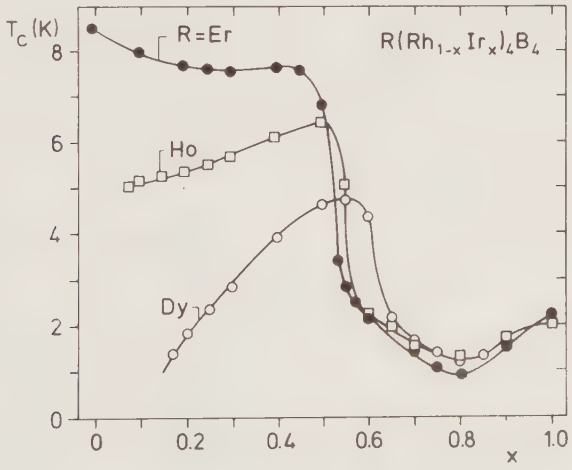


Abb. 7: Supraleitendes Phasendiagramm von $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ für R = Dy,Ho,Er /Johnston (1982a)/.

$x<x_{cr}\approx 0.55$ für R = Dy,Ho im Bezug auf die Kurve für R = Er mit dem deGennes-Faktor skaliert, und somit auf magnetische Einflüsse zurückzuführen ist, erfolgt der T_c-Abfall bei x_{cr} in allen Systemen in nahezu gleicher Weise. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Ursprung nicht magnetischer Natur sein kann, sondern in der Besetzung des Übergangsmetall-Untergitters und damit verbundenen Änderungen der elektronischen Struktur liegt.

Ein Beispiel für ein Phasendiagramm bei der Substitution Rh→Ru gibt Abb. 8 für R = Dy /Hamaker (1981a)/. Es spiegelt den allgemeinen Trend in diesen Legierungssystemen wieder: T_c bleibt bis zur kritischen Konzentration ($x_{cr}\approx 0.30$) nahezu konstant und fällt dann rasch unter die Meßgrenze für übliche ^{4}He-Badkryostaten von etwa 1 K (auf die magnetische Ordnung in den Verbindungen wird in Abschnitt B.3 eingegangen). Lediglich in den nicht-magnetischen Verbindungen mit R = Y,Lu tritt für $x\geq 0.90$ Supraleitung wieder auf /Horng (1982), Johnston (1977)/. Im Bereich der kritischen

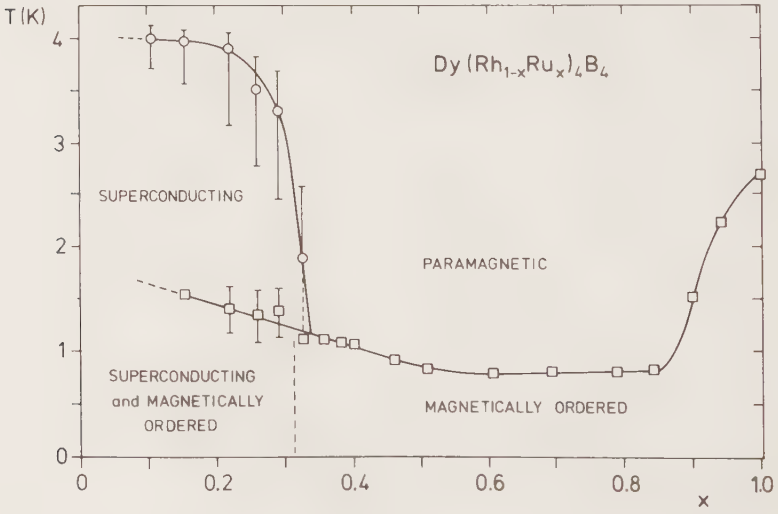


Abb. 8: Phasendiagramm von $Dy(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ /Hamaker (1981a)/.

Konzentration wird eine deutliche Zunahme der Übergangsbreiten des supraleitenden Phasenübergangs beobachtet.

Trotz aller scheinbarer Parallelitäten des $T_c(x)$-Verlaufs im Falle von T = Ir und T = Ru sollten einige Unterschiede deutlich hervorgehoben werden:

i) im Bereich $x<x_{cr}$ erweist sich T_c für T = Ru in den bisher untersuchten Systemen (R = Y,Ho,Dy) als nahezu konstant, während für T = Ir gewöhnlich ein T_c-Anstieg mit wachsendem x auftritt.

ii) die kritischen Konzentrationen für T = Ru liegen typischerweise bei x_{cr} = 0.35-0.40 und sind damit kleiner als für T = Ir (x_{cr} = 0.50-0.60).

iii) während in den Systemen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ für $x>x_{cr}$, mit Ausnahme der nicht-magnetischen Verbindungen, keine Supraleitung auftritt, sinkt T_c bei $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ lediglich auf Werte um 1 K ab. Kann die Phase stabilisiert werden, wird Supraleitung bis zu höchsten x-Werten beobachtet.

Zusammenfassend ergeben sich hieraus zwei Fragestellungen. Erstens: sind es wirklich Änderungen der elektronischen Eigenschaften, die in beiden Typen pseudoternärer Systeme mit Substitution auf dem Übergangsmetall-Platz zu dem starken T_c-Abfall bei x_{cr} führen? Und zweitens: ist es in beiden Fällen der gleiche Mechanismus, der zum T_c-Abfall führt, und sind obige Unterschiede nur gradueller Art, oder aber sind sie Ausdruck prinzipiell unterschiedlicher Ursachen? In Kapitel G soll versucht werden, hierauf eine Antwort zu geben.

3.Magnetische Eigenschaften

Die Tatsache, daß Supraleitung durch Magnetfelder zerstört werden kann, läßt die Vermutung zu, daß beide Ordnungsphänomene, Supraleitung und Magnetismus, nur getrennt voneinander auftreten /Ginzburg (1958)/. Doch nicht nur langreichweitige ferromagnetische Ordnung, sondern auch geringe Anteile paramagnetischer Ionen

führen durch paarbrechende Effekte, die durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Leitungselektronen und den Spins der lokalisierten magnetischen Momenten verursacht werden, zur Unterdrückung von Supraleitung. Erst mit Entdeckung der ternären Boride, für die, bedingt u.a. durch die Clusterstruktur, die Austauschwechselwirkung klein ist, bestand experimentell die Möglichkeit, die gegenseitige Beeinflussung von langreichweitiger magnetischer Ordnung und Supraleitung zu untersuchen.

Viele ternäre und pseudoternäre Boride zeigen Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung. Baltensperger und Strässler (1963) haben in einer theoretischen Arbeit bereits vor dieser Entdeckung darauf hingewiesen, daß die beiden Ordnungsphänomene miteinander verträglich sind. Dies wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß auf der Skala der supraleitenden Kohärenzlänge (typischerweise 50-100 Å) das effektive Feld sich zu Null wegmittelt. Das bedeutet aber nicht, daß die Supraleitung von der antiferromagnetischen Ordnung unbeeinflußt bleibt. So treten häufig Anomalien im Verlauf des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(T)$ auf, die in verschiedenen Theorien mit dem Antiferromagnetismus korreliert werden /Machida (1979), Nass (1981), Sakai (1981), Zwicknagel (1981)/.

In Abb. 4 wurden bereits die magnetischen Ordnungstemperaturen für ternäre Boride der Zusammensetzung RRh_4B_4 dargestellt. In den Verbindungen mit R = Nd,Sm,Tm tritt Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus auf, während R = Gd,Tb,Dy,Ho zu Ferromagnetismus führt. $ErRh_4B_4$ zeigt Reentrant-Verhalten. Eine wichtige Rolle für den Aufbau einer magnetischen Ordnung wird der Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Wechselwirkung zugeschrieben /Rudermann (1954), Kasuya (1956), Yosida (1957)/. Es handelt sich hierbei um eine indirekte Wechselwirkung der magnetischen Momente, die durch Leitungselektronen vermittelt wird. Die Stärke der Wechselwirkung und damit die Größe der Ordnungstemperatur skaliert mit dem deGennes-Faktor G /deGennes (1962)/. Da dieser für Gd maximal wird, würde man in Abb. 4 das Maximum der ferromagnetischen Übergangstemperaturen für die Verbindungen ebenfalls bei R = Gd erwarten; tatsächlich tritt es

aber bei Dy auf. Dies zeigt, daß neben der RKKY-Wechselwirkung andere, wie Kristallfeldeffekte, möglicherweise auch direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander, Auswirkungen auf supraleitende und magnetische Eigenschaften haben /Misra (1984)/.

Auch in den pseudoternären Systemen $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ findet man eine Vielzahl ungewöhnlicher magnetischer Eigenschaften. In Abb. 9 ist das Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ dargestellt, wie es von Ku (1980a) veröffentlicht wurde. Bis etwa x = 0.10 wird

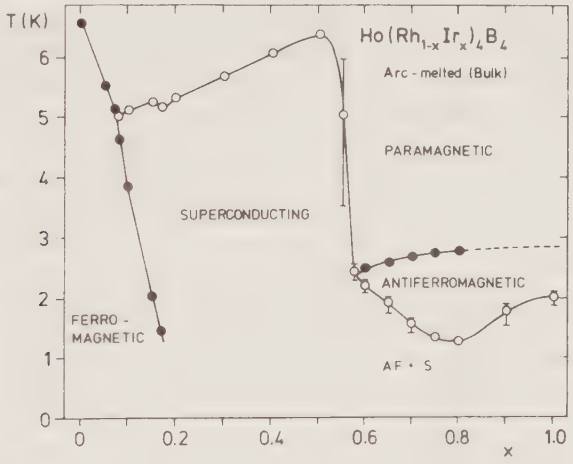


Abb. 9: Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ /Ku (1980a)/.

in der ac-Suszeptibilität ein magnetischer Phasenübergang beobachtet. Eine Extrapolation zum ferromagnetischen $HoRh_4B_4$ und die Tatsache, daß keine Supraleitung auftritt, deutet auf eine ferromagnetische Natur hin. Im Bereich $0.10<x<0.20$ zeigt sich Reentrant-Verhalten. Für $x\geq0.60$ koexistieren schließlich Antiferromagnetismus und Supraleitung, wobei die gemessenen Néel-Temperaturen T_N über den supraleitenden Sprungtemperaturen T_c

liegen. Neuere H_{c2}-Daten und spezifische Wärmemessungen zeigen, daß auch für $x<0.60$ antiferromagnetische Ordnung mit $T_N<T_c$ auftritt /Yang (1982)/.

Deutliche Unterschiede hierzu findet man im Phasendiagramm von $Dy(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ (vergl. Abb. 8). Neutronenstreumessungen von Motoya (1984) ergeben von $x = 0.10$, der Wert, ab dem die bct Phase stabil ist, bis $x = 0.30$ eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, die mit Supraleitung koexistiert. Die Probe mit $x = 1$ erwies sich als ferromagnetisch, während die Beugungsmuster für eine Probe aus dem Übergangsbereich ($x = 0.60$) von den Autoren mit einem spinglasartigem Verhalten interpretiert wurden. Das Fehlen einer langreichweitigen magnetischen Ordnung wird auf konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zurückgeführt. Ähnliche Ergebnisse liefern Neutronenstreuexperimente von Meinelt (1985a) für die Verbindung $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Ac- Suszeptibilitätsmessungen an $GdRu_4B_4$ und $Gd(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ /Johnston (1982b)/ sowie $H_{c2}(T)$-Daten für $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ /Muto (1981)/ deuten in gleicher Weise auf Antiferromagnetismus für Rh-reiche Proben und Ferromagnetismus für x gleich bzw. nahe 1 hin. Maple (1981) äußert daher die Vermutung, daß der Wechsel von Antiferromagnetismus zu Ferromagnetismus eine intrinsische Eigenschaft der pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ sei, wobei im Augenblick noch nicht klar sei, inwieweit die Änderung der magnetischen Ordnung und die Zerstörung der Supraleitung in diesen Verbindungen verknüpft seien.

Abschließend sei noch einmal auf die bereits in Abschnitt B.2 erwähnte Tatsache verwiesen, daß die nicht-magnetischen Verbindungen mit R = Y und Lu für $x\geq0.90$ wieder supraleitend werden. Es ist vorstellbar, daß eine mögliche Supraleitung in den magnetischen Legierungsreihen für x-Werte nahe 1 aufgrund der in diesem Konzentrationsbereich einsetzenden ferromagnetischen Ordnung unterdrückt wird.

4.Elektronische Eigenschaften

Unabdingbare Voraussetzung für ein Verständnis der vielfältigen supraleitenden und magnetischen Eigenschaften ternärer und pseudoternärer Boride ist ein Einblick in die elektronische Struktur dieser Verbindungen. Jarlborg (1977) und Freeman (1978, 1979, 1982) haben hierzu umfangreiche Bandstrukturrechnungen auf der Basis des selbstkonsistenten lokalen Dichte- und lokalen Spindichtefunktional-Formalismus durchgeführt. Untersucht wurden dabei fünf ternäre Boride RRh_4B_4 mit R = Y,Gd,Er,Ho,Lu. Veröffentlicht sind die Ergebnisse für R = Ho und Er.

Die Rechnungen berücksichtigen alle 18 Atome der pt Einheitszelle. Für die E($\underline{k}$)-Berechnungen wurde l_{max} = 1 für die B-Atome und l_{max} = 2 für alle anderen Atome festgelegt, so daß in den Zustandsdichte-Daten Beiträge der R 4f-Zustände unberücksichtigt bleiben. Weiterhin beziehen sich die Bandstrukturrechnungen auf den paramagnetischen Zustand, d.h. magnetische und supraleitende Wechselwirkungen sind im Sinne einer Störungsrechnung zu berücksichtigen.

Abb. 10 gibt die Ergebnisse der Zustandsdichterechnungen für $HoRh_4B_4$ wieder /Freeman (1982)/. Gezeigt sind die totale Zustandsdichte (DOS), sowie die nach Drehimpulsen aufgeschlüsselten Beiträge der partiellen DOS. Nach Aussage der Autoren liefern die Rechnungen für R = Y,Gd,Er,Lu sehr ähnliche Ergebnisse.

Wie ein Vergleich der partiellen Zustandsdichten zeigt, kommt der überwiegende Beitrag zur totalen DOS von Rh 4d-Zuständen. Signifikant sind lediglich noch B s- und p- Zustände deutlich unterhalb von E_F, während Ho s-, p- und d-Beiträge insgesamt vernachlässigbar sind. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Fermienergie in einem schmalen Peak der DOS liegt, der durch einen Bereich sehr geringer Zustandsdichte von der Hauptstruktur getrennt ist. Somit ist eine Voraussetzung für hohes T_c in diesen Verbindungen, eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante, gegeben. Freeman (1982) weist darauf hin, daß der Peak bei E_F in nichtselbstkonsistenten Rechnungen nicht auftaucht, was die Rolle von Ladungstransfereffekten unterstreicht, die in selbstkonsistenten

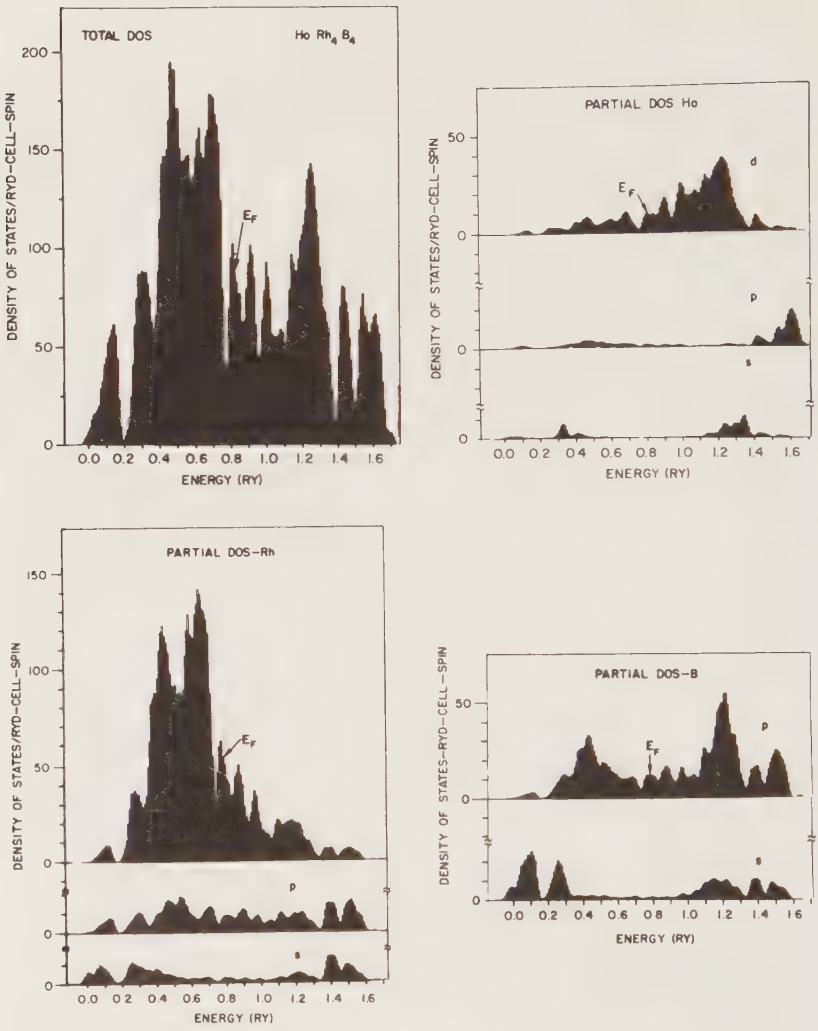


Abb. 10: Totale und partielle Zustandsdichten von $HoRh_4B_4$ /Freeman (1982)/.

Rechnungen mitberücksichtigt werden.

In der gleichen Arbeit wurde aus Messungen der spezifischen Wärme von $ErRh_4B_4$ /Woolf (1979)/, mit der die sog. angezogene Zustandsdichte $N^*(E_F) = (1+\lambda)\,N(E_F)$ bestimmt werden kann, ein Elektron-Phonon Kopplungsparameter $\lambda = 0.96$ abgeschätzt. $N(E_F)$ bezeichnet hierbei die Bandstrukturzustandsdichte. Berechnungen von λ nach der Theorie von Gaspari und Gyorffy (1972) ergeben für $ErRh_4B_4$ ein $\lambda = 0.89$, für $HoRh_4B_4$ $\lambda = 0.58$. Diese λ-Werte rechtfertigen die Anwendung der McMillan-Theorie für stark koppelnde Supraleiter zur Berechnung der supraleitenden kritischen Temperatur /McMillan (1968)/. Hiervon wird in Kapitel F noch Gebrauch gemacht.

C.Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

1.Der Photoemissionsprozeß im Einteilchenbild

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist heute eine Standardmethode zur Untersuchung der elektronischen Struktur eines Festkörpers. Sie basiert auf dem äußeren Photoeffekt, wobei gebundene Elektronen aus den gebundenen Zuständen der Probe durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ in freie Zustände angeregt werden und bei ausreichender Anregungsenergie ins Vakuum austreten. Gewöhnlich verwendet man zur Anregung monoenergetische Strahlung aus Gasentladungslampen (UPS), charakteristische Röntgenstrahlung (XPS) bzw. in neuerer Zeit monochromatisierte Synchrotronstrahlung. Im konventionellen Photoemissionsexperiment wird mit einem Analysator die Verteilung der ausgelösten Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} bestimmt (EDC = energy distribution curve).

Üblicherweise wird zwischen Probe und Analysator eine gut leitende Verbindung hergestellt, so daß sich die Ferminiveaus angleichen. Da die Elektronen im Spektrometer bezüglich des Vakuumniveaus des Analysators E_A^v nachgewiesen werden, gilt folgende Beziehung zwischen der kinetischen Energie E_{kin} und der Photonenenergie $h\nu$ (siehe Abb. 11)

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_A \qquad (C.1)$$

E_B bezeichnet die Bindungsenergie bezüglich des Ferminiveaus desjenigen Zustands, aus dem die Emission erfolgte, und Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators. Die Konstante Φ_A läßt sich im Experiment durch Messung der energiereichsten Photoelektronen ($E_B = 0$) aus einer Metallschicht bestimmen, wenn $h\nu$ bekannt ist.

Abb. 12 zeigt noch einmal schematisch den Emissionsprozeß für eine metallische Probe mit einer elektronischen Zustandsdichte N(E), deren Niveaus bis zur Fermienergie E_F aufgefüllt sind. Durch Absorption eines Photons erfolgt eine Anregung um den Betrag $h\nu$. Liegt der Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus der Probe E^v_{Probe},

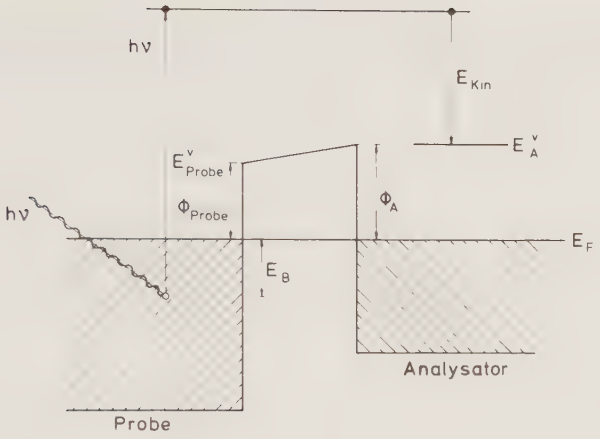


Abb. 11: Photoanregung eines Elektrons in einem Metall durch ein Photon der Energie hν und Nachweis in einem Analysator mit der kinetischen Energie E_{kin}.

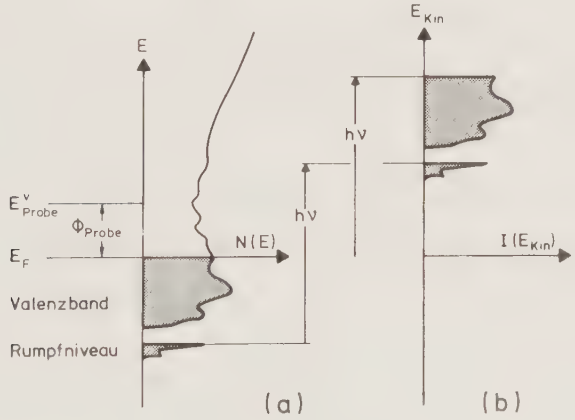


Abb. 12: Projektion der elektronischen Struktur der Probe (a) in die gemessene Energieverteilungskurve (b) /nach Feuerbacher (1978)/.

kann das Elektron die Probe verlassen und zum gemessenen Spektrum $I(E_{kin})$ beitragen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist proportional zur Zahl der Anfangs- und Endzustände, so daß Strukturen in $I(E_{kin})$ das Produkt von Anfangs- und Endzustandsdichte widerspiegeln, modifiziert durch Auswahlregeln und den Emissionsprozeß selbst. Bei genügend großen Anregungsenergien $h\nu$ ist der Einfluß der Endzustandsdichte vernachlässigbar. Somit können aus den gemessenen Spektren Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der besetzten Anfangszustände der Probe gezogen werden /Cardona (1978), Ibach (1977), Carlson (1975), Briggs (1977)/.

Diese Bild basiert auf der simplifizierenden Annahme, daß sich bei der Anregung durch das Photon nur die Einteilchenwellenfunktion des Photoelektrons ändert. Für diesen Fall konnte Koopmans (1934) zeigen, daß die Hartree-Fock Gleichungen für einen Zustand $|i\rangle$ einen Energieeigenwert ε_i liefern, der der Bindungsenergie $E_B(i)$ dieses Zustands entspricht (Koopmans-Theorem)

$$E_B(i) = - \varepsilon_i \qquad (C.2)$$

Im Einteilchenbild sind Relaxationseffekte, wie die kollektive Abschirmung des durch die Emission des Elektrons entstehenden Lochzustandes, aber auch Verlustmechanismen, nicht berücksichtigt. Auf sie wird noch in Kapitel C.3 eingegangen.

2. Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Zur Interpretation experimenteller Photoemissionsdaten wird häufig das Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer (1964) herangezogen. Es zerlegt den komplexen Emissionsprozeß in drei nacheinander ablaufende Einzelprozesse

i) Absorption eines Photons und Anregung eines Elektrons in einen freien Zustand.

ii) Transport des Elektrons an die Oberfläche mit der Möglichkeit inelastischer Wechselwirkung.

iii) Austritt aus dem Festkörper an der Oberfläche.

Das Spektrum $I(E,h\nu)$ der photoemittierten Elektronen (EDC) setzt sich dann zusammen aus dem Beitrag primärer Elektronen $I_p(E,h\nu)$ ohne Streuverluste und dem sekundärer Elektronen $I_s(E,h\nu)$ mit Energieverlusten ($E = h\nu - E_B$).

$$I(E,h\nu) = I_p(E,h\nu) + I_s(E,h\nu) \qquad (C.3)$$

Der primäre Photostrom kann nach dem Drei-Stufen-Modell in folgende Anteile zerlegt werden

$$I_p(E,h\nu) = P(E,h\nu) \cdot T(E) \cdot D(E) \qquad (C.4)$$

Hierbei ist $P(E,h\nu)$ die Verteilung photoangeregter Elektronen im Festkörper, $T(E)$ die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, ohne Streuverluste an die Oberfläche zu gelangen und $D(E)$ die Wahrscheinlichkeit für den Austritt ins Vakuum. In einem kristallinen Festkörper beschreibt $P(E,h\nu)$ die Wahrscheinlichkeit für die optische Anregung von dem Blochzustand $|n\rangle$ in den Blochzustand $|n'\rangle$. Die Wirkung des Photons wird durch das Vektorpotential $\underline{A}$ beschrieben, so daß gilt /Cardona (1978), Feibelmann (1974)/

$$P(E,h\nu) \sim \sum_{nn'} \int d^3k\, d^3k' |\langle n'|\underline{A}\cdot\underline{\nabla}|n\rangle|^2 \times \qquad (C.5)$$
$$\times\, \delta(E_{n'}(\underline{k}') - E_n(\underline{k}) - h\nu) \cdot \delta(E_{n'}(\underline{k}') - E)$$

Die erste der beiden δ-Funktionen sichert die Energieerhaltung, während die zweite berücksichtigt, daß der Analysator einen bestimmten Endzustand $|n'\rangle$ mit der Energie E auswählt. Die Summation erstreckt sich über alle Anfangs- und Endzustände n, n'. Aus Gründen der Impulserhaltung muß weiterhin gelten

$$\underline{k}' = \underline{k} + \underline{k}_{Photon} + \underline{g} \qquad (C.6)$$

$\underline{k}_{Photon}$ ist der Impuls des Photons und $\underline{g}$ ein reziproker Gittervektor. Im sog. Bandstrukturgebiet ($h\nu < 10$ eV) ist $\underline{k}_{Photon}$ verschwindend gering. Da Übergänge mit Änderung der Phononenzahl i.a. eine wesentlich kleinere Übergangswahrscheinlichkeit haben, gilt dann $\underline{k}' = \underline{k}$ (direkter Übergang). Wenn man außerdem annimmt, daß das Matrixelement $M_{nn'} = \langle n'|\underline{A}\cdot\underline{\nabla}|n\rangle$ konstant ist, ergibt sich

$$P(E,h\nu) \sim |M_{nn'}|^2 \sum_{nn'} \int d^3k \delta(E_{n'}(\underline{k}) - E_n(\underline{k}) - h\nu) \cdot \delta(E_{n'}(\underline{k}) - E) \qquad (C.7)$$

Die beiden δ-Funktionen beschreiben zwei sich schneidende Energieflächen im $\underline{k}$-Raum ($E_{n'}(\underline{k}) = E$ bzw. $E_n(\underline{k}) = E - h\nu$), so daß sich das Volumenintegral in ein Linienintegral längs der Schnittlinie der beiden Energieflächen transformieren läßt /Brust (1965)/

$$P(E,h\nu) \sim |M_{nn'}|^2 \sum_{nn'} \int \frac{dl_{nn'}}{|\nabla_k E_{n'}(\underline{k}) \cdot \nabla_k E_n(\underline{k})|} \qquad (C.8)$$

Dieses Integral divergiert, wenn der Nenner auf dem Integrationsweg, der durch die spezielle Wahl von hν und E bestimmt ist, Null wird. Ein Analogon hierzu sind die van Hove-Singularitäten in der elektronischen Zustandsdichte N(E). Für sie gilt /Ashcroft (1976)/

$$N(E) = \int_{S(E)} \frac{dS}{4\pi^3 \nabla_k E(\underline{k})} \qquad (C.9)$$

wobei die Integration auf der Fläche konstanter Energie S(E) erfolgt und dS ein Flächenelement im $\underline{k}$-Raum darstellt. Tatsächlich werden in Photoemissionsspektren bei kleinen Photonenenergien stark mit E und hν variierende Strukturen beobachtet, die auf Singularitäten in Gleichung C.8 zurückgeführt werden. Die Gl. C.8 und C.9 lassen sich auch so interpretieren, daß Singularitäten in der Anfangs- und Endzustandsdichte zu Singularitäten in P(E,hν) führen, sofern der Übergang mit der Endzustandsenergie E möglich ist.

Für Photonenenergien hν>20 eV ändert sich die Situation. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen bzw. die Austrittstiefe λ_e werden bei den daraus resultierenden kinetischen Energien sehr klein. Wegen der Unschärferelation hat dies eine Impulsunschärfe der senkrechten Komponente $k_\perp$ zur Folge, die proportional zu $1/\lambda_e$ ist und in der Größenordnung des Impulses selbst liegt. Bei den optischen Übergängen besteht dann keine $k_\perp$-Erhaltung mehr. Die

im Analysator gemessene Verteilung resultiert aus einer Mittelung über viele $\underline{k}$-Werte und spiegelt das Produkt von Anfangs- und Endzustandsdichte wieder

$$P(E,h\nu) \sim |M_{nn'}|^2 N_n(E-h\nu) N_{n'}(E) \qquad (C.10)$$

Die Endzustandsdichte variiert für hochenergetische, quasifreie Elektronen nur wenig ($N_{n'}(E) \sim \sqrt{E}$), so daß die Messung in diesem Fall die mit dem Matrixelement gewichtete Zustandsdichte der Anfangszustände liefert

$$P(E,h\nu) \sim |M_{nn'}|^2 N_n(E-h\nu) \qquad (C.11)$$

Für $h\nu > 50$ eV stellt sich dies in der Praxis als eine gute Näherung heraus.

Der zweite Schritt im Drei-Stufen-Modell beschreibt die Transmission des Photoelektrons durch den Festkörper an die Oberfläche. Unter der Annahme, daß im isotropen Medium die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung durch eine energieabhängige mittlere freie Weglänge λ_e beschrieben wird, ergibt sich nach Berglund (1964), daß die Transmissionsfunktion T(E) bis auf einen Faktor der Größenordnung 1 lediglich von dem Quotienten λ_e/λ_{Ph} bestimmt ist, wobei $\lambda_{Ph}(h\nu)$ die mittlere Eindringtiefe der Photonen charakterisiert

$$T(E) = \frac{\lambda_e(E)/\lambda_{Ph}(h\nu)}{1+\lambda_e(E)/\lambda_{Ph}(h\nu)} \qquad (C.12)$$

Die mittlere Eindringtiefe der Photonen ist material- und energieabhängig, in dem für PES in Frage kommenden Energiebereich $20\text{eV} < h\nu < 1000\text{eV}$ liegt sie aber immer um einige Größenordnungen über der mittleren freien Weglänge der Elektronen /Carlson (1975)/. Somit ist $\lambda_e(E)$ die bestimmende Größe für T(E).

Messungen von λ_e für verschiedene Materialien und Energien wurden u.a. Seah (1972), Steinhardt (1972), Klasson (1974), Todd (1973), Carlson (1972) und Powell (1974) durchgeführt. Sie zeigen, daß λ_e nahezu materialunabhängig ist und die Energieabhän-

gigkeit durch eine 'Masterkurve' wiedergegeben werden kann. Sie ist in Abb. 13 gezeigt /Seah (1979)/. Für das Diagramm wurde λ_e

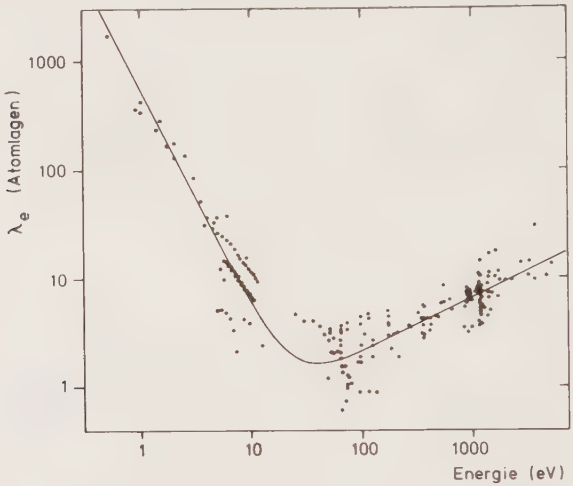


Abb. 13: Mittlere freie Weglänge λ_e für Elektronen in äquivalenten Atomlagen als Funktion der Energie.

mittels der bekannten Dichten für die unterschiedlichen Materialien auf äquivalente Atomlagen umgerechnet. Man erkennt, daß λ_e typischerweise bei 2 bis 5 Atomlagen liegt, was die enorme Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie unterstreicht.

Die für die Begrenzung von λ_e ursächlichen Streumechanismen wurden theoretisch von Caroli (1973) untersucht. Grundsätzlich sind es drei Prozesse: Elektron-Elektron Streuung, Elektron-Phonon Streuung, sowie Streuung von Elektronen an Gitterdefekten. Bei Metallen ist die Elektron-Elektron Streuung der dominierende Prozeß /Feuerbacher (1978)/. Sie führt zum einen zur Elektron-Loch Paaranregung als Einzelprozeß, aber auch zur Erzeugung von Plasmonen als kollektive Anregung. Die Energieüberträge hierbei liegen im Bereich einiger eV.

Für Elektron-Phonon Streuung sind sie wesentlich kleiner. Die

typische Größenordnung ist 10-100 meV, was der Debye-Frequenz entspricht. Hingegen treten große Impulsüberträge in der Größe reziproker Gittervektoren auf. Nur für sehr kleine kinetische Energien (E<2 eV) tragen Elektron-Phonon Stöße merklich zur Begrenzung der mittleren freien Weglänge bei.

Auch die Streuung an Gitterfehlstellen ist gewöhnlich gegenüber der Elektron-Elektron Streuung vernachlässigbar. Eine theoretische Behandlung diese Prozesses findet sich bei Langreth (1971).

Ein letzter Schritt in der Anwendung des Drei-Stufen-Modells ist die Bestimmung der Transmissionsfunktion D(E). Um durch die Oberfläche hindurch aus dem Festkörper auszutreten, muß die kinetische Energie des Elektrons, die mit der Bewegung senkrecht zur Oberfläche verbunden ist, größer sein als die Austrittsarbeit Φ_{Probe}, um die Potentialbarriere überwinden zu können. Daher gilt (vergl. Abb. 11)

$$k_{\perp} = k \cos\Theta \tag{C.13}$$

$$E_{\perp} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2 \cos^2\Theta}{2m} = E \cos^2\Theta \tag{C.14}$$

$$E_{\perp} > E_F + \Phi_{Probe} \tag{C.15}$$

Hierbei ist Θ der Winkel zwischen der Probennormale und dem Elektronenimpuls $\underline{k}$, m die Elektronenmasse. Einsetzen von Gl. C.14 in Gl. C.15 zeigt, daß die Emission nur innerhalb eines Kegels mit der Öffnung $2\Theta_{grenz}$ erfolgt, wobei gilt

$$\cos\Theta_{grenz} = \left(\frac{E_F + \Phi_{Probe}}{E} \right)^{1/2} \tag{C.16}$$

Nimmt man an, daß die ursprüngliche Richtungsverteilung der angeregten Photoelektronen im Festkörper isotrop war, so ergibt sich der Bruchteil D(E) der emittierten verglichen zur Gesamtzahl der angeregten Elektronen zu

$$D(E) = \begin{cases} 1/2[1-(\frac{E_F+\Phi_{Probe}}{E})^{1/2}] & \text{für } E>E_F+\Phi_{Probe} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \qquad (C.17)$$

Man erkennt, daß sowohl T(E) und D(E) nur schwach mit der Energie E variieren, so daß keine zusätzlichen Stukturen in den Spektren von ihnen hervorgerufen werden.

Berglund und Spicer (1964) geben, dem Verfahren bei der Berechnung von T(E) folgend, auch einen Ausdruck für den sekundären Strom $I_s(E,h\nu)$ an, also diejenigen Elektronen, die im Festkörper Streuverluste erleiden

$$I_s(E,h\nu) \sim D(E)\frac{\lambda_e}{\lambda_{Ph}+\lambda_e}\int_E^\infty W_{inel}\cdot P(E',h\nu)dE' \qquad (C.18)$$

Hier beschreibt W_{inel} die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung eines Elektrons der Energie E' ins Energieintervall E+dE, wobei W_{inel} vom jeweiligen Streumechanismus anhängt. Abgesehen von diskreten Plasmonenverlusten, die signifikante Peaks in den gemessenen Spektren verursachen, liefert $I_s(E,h\nu)$ einen im wesentlichen strukturlosen Untergrund.

3.Intrinsische Korrekturen und Mehrteilcheneffekte

Die Behandlung des Photoemissionsprozesses im Einteilchenbild ist nicht nur die Basis für eine theoretische Beschreibung ausgehend von 'first principle' Annahmen, sie liefert auch in vielen Fällen eine adäquate Erklärung experimenteller Daten. Ein Beispiel hierfür sind die Spektren von Alkali- und Erdalkalimetallen. Um aber die experimentell ermittelte Bandstruktur mit theoretischen Berechnungen vergleichen zu können, müssen häufig bisher noch nicht betrachtete,intrinsische Effekte (also solche, die untrennbar mit der Photoanregung verbunden sind), wie auch die Möglichkeit einer Mehrteilchenwechselwirkung berücksichtigt werden. Eine Übersicht hierüber findet man u.a. bei Ley (1979),

Cardona (1978) und Feuerbacher (1978).

Bei der Behandlung des Drei-Stufen-Modells in Kapitel C.2 wurde das Matrixelement $M_{nn'}$ als konstant angenommen. Tatsächlich können aber Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktion zu Intensitätsmodulationen in den gemessenen Spektren führen, so daß unter Umständen ein direkter Vergleich mit Zustandsdichterechnungen nur bedingt möglich ist. Gerade bei den in dieser Arbeit untersuchten 4d-Metallen ist es ein experimenteller Befund, daß die Emission aus dem unteren Teil des d-Bandes stark unterdrückt ist /Smith (1974a,b,c), Traum (1974), Stör (1976), Nemoshkalenko (1974)/. XPS-Messungen von Smith (1974c) zeigen aber, daß singuläre Punkte der Zustandsdichte sich in den gemessenene Spektren wiederfinden und nur bezüglich der Bandbreite größere Diskrepanzen auftreten.

Ein weiterer experimenteller Befund ist, daß, verglichen mit den berechneten Zustandsdichteverteilungen, die gemessenen Spektren weniger stark strukturiert erscheinen. Zur experimentellen Verbreiterung tragen mehrere Effekte bei.

Das bei der Photoanregung entstehende Rumpfloch hat eine endliche Lebensdauer und wird von Elektronen energetisch höherliegender Schalen aufgefüllt. Aufgrund der Unschärferelation resultiert daraus eine Unschärfe der Energie des Endzustandes, die sich in einer Energieunschärfe des emittierten Photoelektrons äußert. Zustandsdichteargumenten folgend sollte bei einem Metall die Lebensdauer eines Loches im Leitungsband quadratisch mit der Bindungsenergie bezogen aufs Ferminiveau zunehmen. Als typischen Wert für die lebensdauerbedingte Energieverschmierung eines Loches in der Bandmitte gibt Feuerbacher (1978) 0.1-0.5 eV an.

Durch die Photoemission eines Elektrons ändert sich auch das Atompotential für die verbleibenden (N-1) Elektronen. In Metallen besteht die Relaxation aus diesem angeregten Zustand in einer kollektiven Abschirmung des positiven Loches durch die Leitungselektronen. Erfolgt die Photoanregung deutlich oberhalb der Schwelle, so ist der Absorptionsprozeß i.a. schnell gegenüber typischen Relaxationszeiten. Eine störungstheoretische Behandlung liefert

den relaxierten Endzustand als Überlagerung aller (N-1) Eigenzustände des unrelaxierten Systems mit beliebiger innerer Anregung. Im Spektrum äußert sich dies durch das Auftreten sogenannter 'shake-up' Strukturen.

Der Einfluß der geringen mittleren freien Weglänge λ_e auf Photoelektronen im Festkörper und die damit verbundene $k_\perp$-Unschärfe wurde bereits in Abschnitt C.2 angesprochen. Sie führt zu einer Mittelung der Zustandsdichte und resultiert ebenfalls in einer Verbreiterung der Strukturen in den EDC's. Aber auch die λ_e begrenzenden Verlustprozesse selbst verursachen eine Verwaschung der Strukturen, indem sich auf der niederenergetischen Seite des primären Peaks ein 'Schwanz' inelastisch gestreuter Elektronen ausbildet. Durch Anregung von Volumen- und Oberflächenplasmonen mit diskreten Anregungsenergien werden zusätzliche Verluststrukturen in den Spektren erzeugt.

Schließlich sei noch ein Prozeß erwähnt, der darüberhinaus dazu führt, daß Photopeaks in den EDC's gewöhnlich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte asymmetrische Linienform besitzen. Durch die Streuung der Leitungselektronen eines Metalls am Potential des nach der Photoanregung zurückbleibenden Loches kommt es zu Elektron-Loch Anregungen im Leitungsband mit beliebig kleinen Anregungsenergien /Mahan (1967), Nozières (1969)/. Diese Energie fehlt dem emittierten Photoelektron. Daraus resultiert ein asymmetrisches Linienprofil /Doniach (1970)/, wie es sich in Core-level Spektren von Metallen und Legierungen findet. Aber auch bei der Interpretation von Valenz- und Leitungsbandspektren muß der Einfluß berücksichtigt werden.

4.Photoemission mit Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung (SR) entsteht in Teilchenbeschleunigern und Speicherringen, wenn sich mit relativistischen Geschwindigkeiten bewegende Teilchen (Elektronen, Positronen) in Magnetfeldern beschleunigt werden. Die Eigenschaften der SR sind für eine Verwendung in der Photoelektronenspektroskopie geradezu ideal: ein kontinuierliches Spektrum bis in den harten Röntgenbereich,

extreme Kollimierung und damit verbunden hohe Strahlungsintensität, nahezu vollständige Polarisierung in der Bahnebene der umlaufenden Teilchen - um nur die wichtigsten zu nennen. Im folgenden soll aus der Fülle von sich daraus ergebenden, teilweise neuen Anwendungsmöglichkeiten nur ein Überblick über diejenigen gegeben werden, von denen bei den in Kapitel F vorgestellten Messungen Gebrauch gemacht wurde. Für weitere Details sei auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen /Smith (1983), Koch (1983), Lindau (1980), Kunz (1979)/.

Das breite, kontinuierliche Spektrum der SR überdeckt die Lücke, die bei konventioneller Photoelektronenspektroskopie zwischen dem UPS-Bereich ($h\nu \leqq 40$ eV) und dem XPS-Bereich ($h\nu \geqq 1250$ eV) besteht. Bei Verwendung geeigneter Monochromatoren steht somit jede gewünschte Photonenenergie zur Verfügung. Gleichzeitig wird die für die erzielbare Gesamtauflösung bedeutende Photonenlinienbreite nicht durch natürliche Linienbreiten der Quellen (konventionelles XPS: 0.8-0.9 eV) bestimmt, sondern ist eine optimierbare Apparatefunktion. Die Verfügbarkeit einer durchstimmbaren Photonenquelle hat für die Anwendungen wichtige Konsequenzen.

Wie in Abschnitt C.2 erläutert, ist die mittlere freie Weglänge eine universelle Funktion der kinetischen Energie und damit, für einen festen Anfangszustand, der Photonenenergie $h\nu$. Aus Abb. 13 ist zu entnehmen, daß durch Variation von $h\nu$ das Verhältnis von Oberflächen- zu Bulkemission geändert werden kann. Auf diese Weise können Strukturen in den Spektren, die von Oberflächenzuständen herrühren, eindeutig identifiziert werden. Valenzbandspektren, die im Minimum von λ_e ($h\nu \approx 60$ eV) aufgenommen wurden, geben wegen des geringen Bulkbeitrags Auskunft über den Kontaminationszustand der Probenoberfläche.

Die Durchstimmbarkeit der Photonenenergie ermöglicht es weiterhin, die unterschiedliche Energieabhängigkeit des Anregungsquerschnittes σ_{photo} für verschiedene Unterschalen auszunutzen, und so einzelne Beiträge zum gemessenen Spektrum hervorzuheben. Abb. 14 zeigt dies beispielhaft für Gold und Silber /Ley (1979)/. Die so bestimmten partiellen Zustandsdichten erlauben häufig ei-

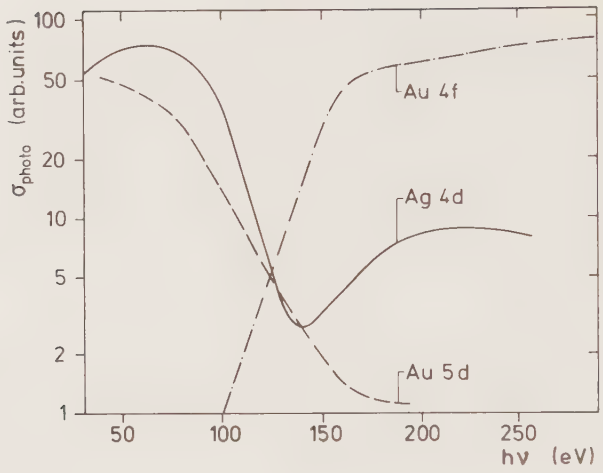


Abb. 14: Gemessene Energieabhängigkeit des Photoanregungsquerschnittes σ_{photo} für verschiedene Unterschalen von Au und Ag /Ley (1979)/.

ne eindeutige Peakidentifikation, besonders wenn man noch die Polarisierung des Synchrotronlichts berücksichtigt, und auf diese Weise Informationen über den Symmetriecharakter der Zustände erhält.

Ähnlich hilfreich für die Interpretation von EDC's kann resonante Photoemission sein. Auch sie ist erst durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung möglich geworden. Mit ihrer Hilfe konnte die partielle Zustandsdichte der Holmium 4f-Elektronen für die Legierungsreihen $Ho(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ bestimmt werden, so daß an dieser Stelle kurz auf den Mechanismus eingegangen werden soll.

Die Absorption eines Photons und die Anregung eines Photoelektrons im Bereich der 4d→4f Schwelle eines Seltene-Erde-Atoms wird durch folgenden Prozeß beschrieben

$$4d^{10}5s^25p^64f^NV \rightarrow 4d^95s^25p^64f^{N+1}V \qquad (C.19)$$

N gibt hier die Anzahl der 4f-Elektronen im Grundzustand an, V beschreibt die 5d- und 6s-Elektronen des Valenzbandes.[1] Der angeregte Zustand kann durch direkte Rekombination bei Übertragung der freiwerdenden Energie auf ein anderes Elektron zerfallen

$$4d^{9}5s^{2}5p^{6}4f^{N+1}V \rightarrow \begin{cases} 4d^{10}5s^{2}5p^{6}4f^{N-1}V \\ 4d^{10}5s^{1}5p^{6}4f^{N}V \\ 4d^{10}5s^{2}5p^{5}4f^{N}V \\ 4d^{10}5s^{2}5p^{6}4f^{N}(V-1) \\ 4d\ ^{9}5s^{2}5p^{6}4f^{N}V \end{cases} \qquad \text{(C.20)}$$

Den durch Gl. C.20 beschriebenen Prozessen ist die direkte Photoemission aus den jeweiligen Schalen überlagert, so daß es bei Überschreiten der Schwelle zu einer resonanzartigen Überhöhung der Emissionsintensität kommt. Der Intensitätsverlauf bei Durchfahren der Resonanz wird durch ein Fano-Profil beschrieben /Fano (1961), Lenth (1978), Johansson (1978)/.

Abb. 15 gibt ein Beispiel und zeigt eine Messung von Gerken (1982) für Holmium. Dargestellt sind eine Reihe von photonenflußnormierten EDC's im Bereich der 4d→4f Schwelle sowie im off-Resonanzbereich. Bei $h\nu$ = 169 eV ist deutlich die resonanzartige Intensitätserhöhung der beiden 4f-Multiplettlinien (Bindungsenergien E_B = 8.5 eV bzw. 5.8 eV) erkennbar. Ebenfalls sichtbar wird das für ein Fano-Profil typische Minimum vor dem Einsetzen der Resonanz bei $h\nu$ = 156 eV.

---

1) Genau genommen werden die äußersten besetzten Zustände eines Metalls dem Leitungsband zugeordnet. In der Literatur, insbesondere der angelsächsischen, wird jedoch gewöhnlich nur zwischen Valenzband- und Core-level-Spektroskopie unterschieden, so daß EDC's bis etwa 15 eV unterhalb der Fermienergie allgemein als Valenzbandspektren bezeichnet werden, unabhängig davon, ob es sich um ein Metall, Halbleiter oder einen Isolator handelt.

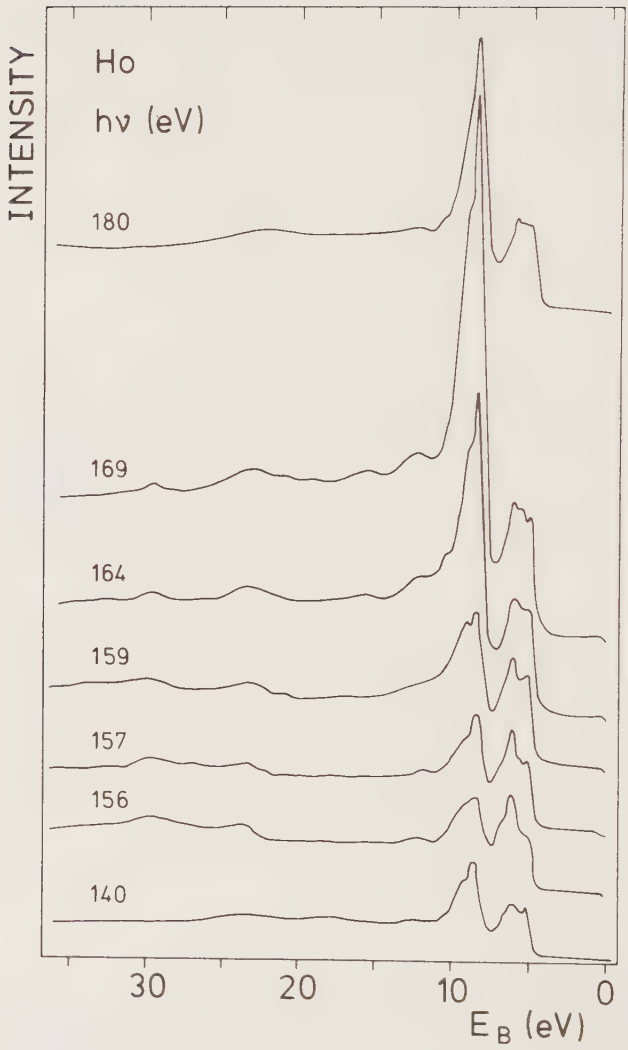


Abb. 15: EDC's von Holmium bei verschiedenen Anregungsenergien hν im Bereich der 4d→4f Anregung /Gerken (1982)/.

D.Experimenteller Aufbau der Photoemissionsapparatur

Sämtliche Photoemissionsmessungen wurden in einer UHV-Apparatur am Meßplatz FLIPPER II durchgeführt, der sich im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Speicherring DORIS befindet. Alle Spektren wurden unter identischen Strahlbedingungen aufgenommen (Strahlenergie 3.6 GeV, Strahlstrom≤80 mA, 4 bzw. 16 Bunche), was für einen Vergleich der verschiedenen Spektren wegen der von der Quellgröße abhängigen Auflösung von Bedeutung ist.

Der Basisdruck in der UHV-Kammer während der Messungen betrug typischerweise $2\text{-}4 \times 10^{-11}$ mbar. Zum Reinigen der Probenoberfläche stand eine separate Feilstufe zur Verfügung, in der durch Feilen mit einer Diamantfeile in situ eine kontaminationsfreie Oberfläche erzeugt werden konnte. Mit einem Magnetmanipulator wurden die Proben anschließend in die Meßposition transferiert. Im folgenden werden die wichtigsten Komponenten der Meßapparatur vorgestellt, sowie das Prinzip der Datenerfassung erläutert.

1.Der FLIPPER II Monochromator, optische Strahlführung

Beim FLIPPER II Monochromator handelt es sich um einen Gittermonochromator für den Vakuum-UV-Bereich, der einen Photonenenergiebereich von 20-200 eV überdeckt. Das optische Prinzip ist ausführlich von Eberhardt (1978a,b), Kalkoffen (1978), sowie Johnson (1983) und Reichardt (1984) beschrieben worden, so daß nur auf die wichtigsten Merkmale eingegangen werden soll.

Abb. 16 zeigt schematisch den Aufbau des Monochromators und die optische Strahlführung. Die tangential abgestrahlte Synchrotronstrahlung des DORIS II Speicherrings wird durch zwei Planspiegel S1, S2 um 8 Grad horizontal und 8.5 Grad vertikal in den Monochromator gelenkt. Die für die Akzeptanz des Systems entscheidende Entfernung des Spiegels S1 zum Tangentenpunkt beträgt 17 m, so daß sich mit der gegebenen Spiegelfläche von 20mm x 440mm eine Akzeptanz von 2 mrad horizontal und 1 mrad vertikal ergibt. Durch zwei Eintrittsblenden hindurch trifft die Synchro-

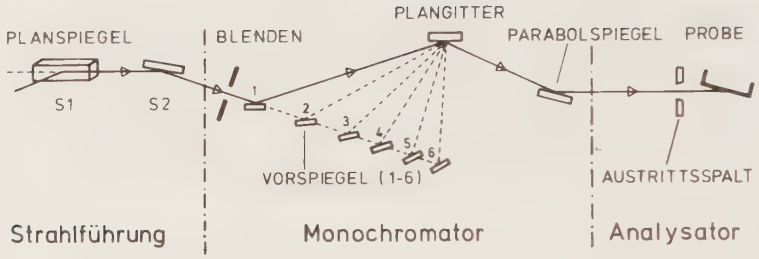


Abb. 16: Prinzipieller Aufbau des Monochromators und der optischen Strahlführung.

tronstrahlung unter einem Einfallswinkel von 86° auf den ersten von sechs wahlweise nutzbaren Vorspiegeln /Johnson (1983)/. Diese Vorspiegel haben unterschiedliche, feste Anstellwinkel bezüglich der einfallenden Strahlung, die zusammen mit der speziellen Beschichtung den Photonenenergiebereich des Monochromators bestimmen.

Die eigentliche Monochromatisierung des Lichtes erfolgt durch Beugung an einem drehbaren Plangitter (holographisches Strichgitter, goldbeschichtet, 1200 1/mm) gemäß der Gittergleichung

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\cos\alpha - \cos\beta) \qquad (D.1)$$

wobei n die Beugungsordnung (n = 0,1,2,...), λ die Wellenlänge des austretenden Lichtstrahls, d den Abstand der Gitterlinien und α,β die Glanzwinkel des einfallenden bzw. gebeugten Strahls beschreiben. Eine Änderung der Wellenlänge und damit der Energie der Photonen erfolgt durch Gitterdrehung und der hiermit verbundenen Variation von α und β.

Die Gittergleichung D.1 ist bei vorgegebenen α,β nicht nur für n = 1 und $\lambda_1 := \lambda(n=1)$ erfüllt, sondern auch für höhere Ordnungen

($n \geq 2$, $\lambda_n = 1/n \cdot \lambda_1$). Dies hätte zur Folge, daß neben der gewünschten Wellenlänge λ_1 bzw. Energie $E_1 = h \cdot c/\lambda_1$ auch Photonen der Energie $E_n = n \cdot E_1$, wenngleich auch mit geringerer Intensität, auf die Probe treffen. Verhindert wird dies, indem durch das spezifische Reflexionsvermögen der Vorspiegel eine Art Vormonochromatisierung erfolgt. In Abb. 17 ist der Photonenfluß des Monochromators für die einzelnen Vorspiegel V1-V6 gezeigt /Reichardt (1984)/.

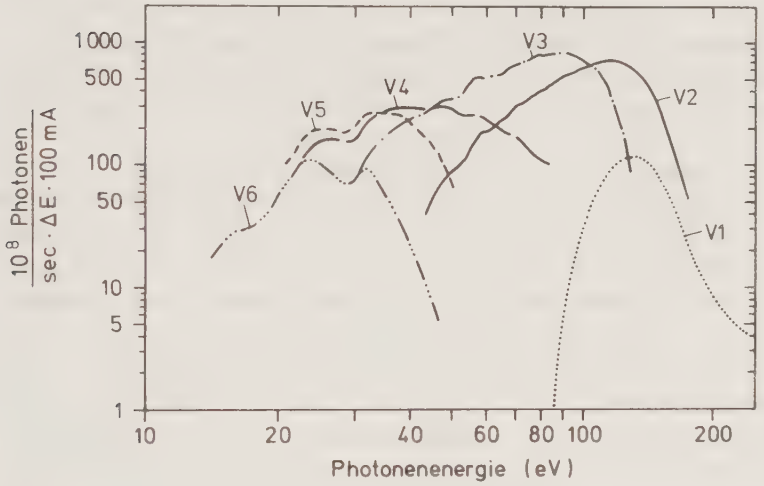


Abb. 17: Photonenfluß des FLIPPER II Monochromators in Abhängigkeit von der Photonenenergie für verschiedene Vorspiegel V1-V6.

Die Kurven sind auf einen Speicherringstrom von 100 mA und ein Energieintervall ΔE, das die Monochromatorauflösung beschreibt, normiert. Sie wurden mit einer Gold-Photodiode bestimmt, indem aus dem gemessenen Photostrom und der aus der Literatur bekannten Energieabhängigkeit der Elektronenausbeute von Gold /Lenth

(1978)/ der Photonenfluß berechnet wurde.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Einstellung einer bestimmten Photonenenergie durch Variation des Gitteranstellwinkels. Zu diesem Zweck kann das Plangitter über einen Hebelmechanismus und einen Spindelantrieb um seine Achse gedreht werden. Die Hebelauslenkung, die mit einem optischen Vermessungssystem auf 1 µm genau kontrolliert werden kann, ist dann charakteristisch für die jeweilige Photonenenergie. Die notwendige Eichprozedur ist ausführlich von Reichardt (1984) beschrieben worden. Hierbei werden die kinetischen Energien der Fermikanten eines Metalls bei verschiedenen Gitterstellungen bestimmt. Die Photonenenergie ergibt sich dann aus der Summe der kinetischen Energie der energiereichsten Photoelektronen und der Spektrometeraustrittsarbeit Φ_A (siehe auch Abschnitt C.1).

Die Bestimmung von Φ_A erfolgt gewöhnlich über die sehr scharfe Aluminium-Absorptionskante bei 72.72 eV /Codling (1968)/. Hierzu kann am Eingang des Monochromators eine Alufolie in den Strahlengang geschwenkt werden. Mit der Gold-Photodiode wird dann die Elektronenausbeute als Funktion des Gitterdrehwinkels gemessen, die oberhalb der Absorptionskante stark abnimmt.

Für die Genauigkeit der nach dieser Methode gewonnenen Eichung gibt Reichardt (1984) einen Wert kleiner 40 meV bis zu Photonenenergien $h\nu<150$ eV an. Weiterhin wurde die Gitterauflösung des Monochromators ΔE_{Gitter} berechnet. Sie liegt bei etwa 0.1 eV für $h\nu$ = 50 eV und bei etwa 0.3 eV für $h\nu$ = 150 eV (Austrittsspalt: 100 µm).

Die am Plangitter monochromatisierte Strahlung wird schließlich durch einen Parabolspiegel auf den Eintrittsspalt fokussiert (siehe Abb. 16), der stufenlos von 50 µm bis 200 µm einstellbar ist. Als guter Kompromiß zwischen maximal erzielbarer Auflösung einerseits und Photonenintensität andererseits hat sich eine Öffnung von 100 µm bewährt. Der Strahlfleck auf der Probe hat dann eine Ausdehnung von unter 1 mm Höhe und circa 2-3 mm Breite, so daß sehr kleine Probenmengen untersucht werden können.

2. Der Energieanalysator

Die durch Photoeffekt in der Probe ausgelösten Elektronen wurden in einem zweistufigen, elektrostatischen Zylinderspiegelanalysator (double-pass CMA, PHI-Modell 25-260-AR) nach ihrer Energie selektiert und in einem Elektronenvervielfacher (Channeltron) nachgewiesen. Bei diesem Spektrometertyp ist die Spektrometerauflösung ΔE_A proportional zur Passenergie E_{pass} der Elektronen. Daher wurde für alle Spektren der Analysator im sog. 'Retarding-Mode' betrieben, d.h. alle einfallenden Elektronen werden zunächst in einer Beschleunigungsstrecke zwischen zwei Retardierungsnetzen durch eine Spannung U beschleunigt oder abgebremst. Nur diejenigen Elektronen, die danach die kinetische Energie $E_{kin} = E_{pass}$ besitzen, werden im Channeltron registriert. Bei festgehaltener Passenergie wird das Spektrum durch Variation der Spannung U durchfahren. Somit werden alle Elektronen mit gleicher Spektrometerauflösung $\Delta E_A \sim E_{pass}$ analysiert.

Die Spektrometerauflösung liegt bei etwa 2% der eingestellten Passenergie. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurde eine Passenergie E_{pass} = 15 eV verwendet, so daß die gemessene experimentelle Gesamtauflösung ΔE_{ges} bei 0.35 eV für $h\nu$ = 50 eV und bei 0.6 eV für $h\nu$ = 150 eV lag. Diese Werte wurden aus der gemessenen Verbreiterung der Fermikanten (10%- bzw. 90%-Punkt des Anstiegs) der Proben gewonnen.

Die thermische Verbreiterung des Ferminiveaus (bei Zimmertemperatur: $\Delta E_{therm} < 0.1$ eV) hat praktisch keinen Einfluß auf die gemessene Gesamtauflösung. Unter der Annahme gaußförmiger Verbreiterungsfunktionen gilt nämlich

$$\Delta E_{ges} = [(\Delta E_{Gitter})^2 + (\Delta E_A)^2 + (\Delta E_{therm})^2]^{1/2} \qquad (D.2)$$

Für den Photonenenergiebereich $50eV < h\nu < 150eV$ und einer Passenergie von 15 eV bedeutet dies, daß der Beitrag der thermischen Verbreiterung zur Gesamtverbreiterung kleiner 20 meV ist.

In Abb. 18 ist die geometrische Anordnung von Analysator, Probe und einfallender, monochromatisierter Synchrotronstrahlung ge-

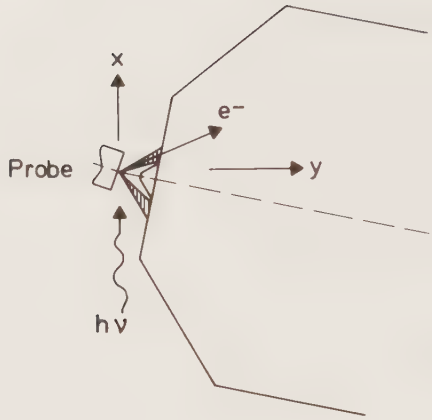


Abb. 18: Geometrische Anordnung von Probe und Analysator am Meßplatz FLIPPER II /nach Reichardt (1984)/. Die schraffierten Flächen geben den Akzeptanzbereich des Spektrometers an.

zeigt. Einfallsrichtung des Lichts (x-Achse) und Spektrometerachse definieren eine Ebene, in der die Synchrotronstrahlung nahezu vollständig polarisiert ist. Der Winkel zwischen Strahlrichtung und Spektrometerachse beträgt 78°. Vom Analysator akzeptiert werden nur Elektronen, die vom Fokuspunkt auf der Probe in einem Polarwinkelbereich zwischen 36° und 48° bezüglich der Spektrometerachse austreten (schraffierte Flächen in Abb. 18).

3.Datenaufnahme und Experimentsteuerung

Die Notwendigkeit einer späteren Auswertung und Weiterverarbeitung der Photoelektronenspektren erfordert eine Datenerfassung und -speicherung in digitaler Form. Diese Aufgabe übernimmt am Meßplatz FLIPPER II ein Rechner des Typs PDP-11/23 (Fa. Digital Equipment Corp., Bedford USA). In Abb. 19 ist ein Blockschaltbild der benutzten Experimentsteuerung gezeigt. Als Speicherme-

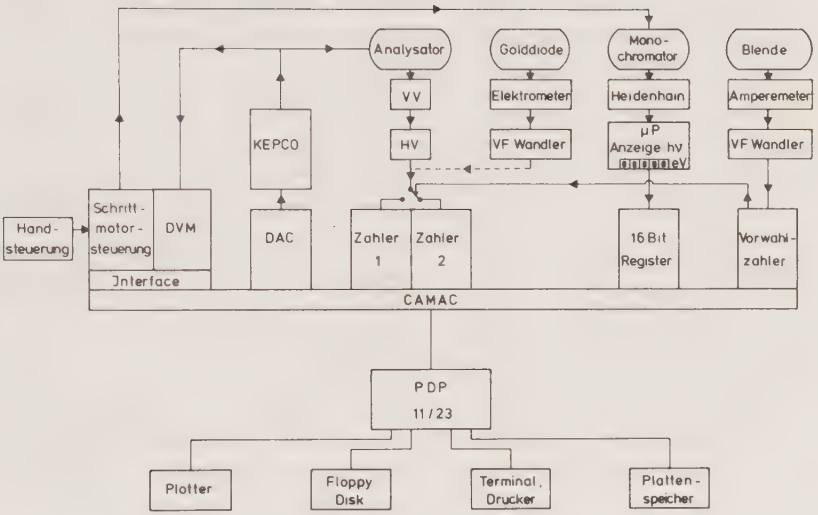


Abb. 19: Blockschaltbild der Datenaufnahme und Experimentsteuerung.

dien stehen zur Verfügung: ein Floppy-Disk Laufwerk, ein Winchester-Festplatten Laufwerk. Die Ein-/Ausgabe erfolgt über graphische Terminals bzw. einen Matrixdrucker. Mit Hilfe eines digitalen Plotters können die gemessenen EDC's ausgegeben werden. Die Verbindung zum Experiment wird durch ein CAMAC-Interfacesystem hergestellt.

Wie in Abschnitt D.2 erläutert, erfolgt das Durchfahren der Spektren durch Variation der Retardierungsspannung an der Bremsstrecke des Analysators. Hierfür erzeugt ein Digital-Analog-Converter (DAC) eine Analogspannung, die von einem Hochspannungs-Operationsverstärker (KEPCO) verstärkt wird. Ein Digitalvoltmeter (DVM) mißt diese, der kinetischen Energie der analysierten Elektronen proportionale Spannung. Der Wert kann vom Rechner über ein Standard-Interface (IEEE-488 Norm) eingelesen werden. Durch

Vorgabe einer Basis- und Amplitudenspannung wird der Bereich der kinetischen Energie festgelegt, in dem das Spektrum der Photoelektronen gemessen werden soll. Die Rampe zwischen Anfangs- und Endwert wird dreiecksförmig durchfahren.

Photoelektronen, die mit $E_{kin} = E_{pass}$ in den Analysator eintreten, werden transmittiert und erzeugen im Multiplier einen Ladungsimpuls. Die analogen Signale werden nach Durchlaufen von Vorverstärker (VV) und Hauptverstärker (HV) in zwei Zähler wechselseitig eingelesen. Während einer der beiden die jeweils aktuelle Zählrate akkumuliert, wird der momentan inaktive Zähler vom Rechner ausgelesen. Bei Erreichen der festgesetzten Verweildauer pro Kanal wird die Akkumulierung gestoppt, der inaktive Zähler zurückgesetzt und anschließend gestartet.

Bedingt durch die Erzeugung der SR in einem Speicherring und den hierbei immer vorhandenen Verlusten an Strahlstrom durch eine Streuung an Restgasatomen, nimmt die Lichtintensität auf der Probe zwischen zwei Füllungen stetig ab. Erfolgt die Abnahme mit konstanter Änderungsrate bzw. langsam gegen die Durchlaufzeit der Rampenspannung, kann dies bei fester Zählzeit pro Kanal durch wiederholtes Ansteigen und anschließendes Abfallen der Rampenspannung kompensiert werden. Schnelle Strahländerungen oder gar -zusammenbrüche machen jedoch bei fester Zeitbasis ein Spektrum wertlos. Aus diesem Grund wurde für die Messungen eine Normierung auf den integrierten Photonenfluß verwendet. Als Referenz wird der Photostrom verwendet, der von der Eintrittsblende des Monochromators über ein Amperemeter abfließt (vergl. Abb. 16). Der Analogausgang des Meßinstruments ist mit einem Voltage-to-Frequency Converter (VF-Wandler) verbunden, dessen Impulse in einen Zähler eingelesen werden. Bei Erreichen der über den Rechner vorgewählten Impulszahl wird die Datenaufnahme des aktuellen Kanals beendet und auf den nächsten umgeschaltet.

Bei Messung der Monochromatortransmission (vergl. Abb. 17) wird nach einem ähnlichen Verfahren vorgegangen. Hier wird der von der Gold-Diode abfließende Photostrom ebenfalls von einem Elektrometer-Strommeßgerät und einem VF-Wandler in eine Folge von Impulsen verwandelt, deren Frequenz proportional zur Strom-

stärke ist. Die Pulsfolge wird anstelle des Multipliersignals eingespeist und wie oben beschrieben verarbeitet.

In Abschnitt D.1 wurde erläutert, wie die Einstellung der Photonenenergie durch Wahl des geeigneten Vorspiegels und entsprechende Verdrehung des Plangitters erfolgt. Letztere wird von einem schrittmotorgetriebenen Spindelantrieb vollführt. Die Positionierung des Schrittmotors über die Schrittmotorsteuerung geschieht entweder durch den Rechner oder durch den Impulsgeber der Handsteuerung. Über ein optisches Längenmeßsystem (Fa. Haidenhain, Traunreut) wird die Verstellung des Spindeltriebs kontrolliert und von einem Mikroprozessor (µP) ausgelesen. Der µP enthält die Daten der Monochromatoreichung und errechnet daraus die der aktuellen Gitterposition entsprechende Photonenenergie in eV. Der Wert wird über eine fünfstellige Siebensegmentanzeige dargestellt bzw. kann über ein 16-Bit Register und den Rechner auf dem Kontrollterminal angezeigt werden.

E.Herstellung und Charakterisierung der Proben

1.Herstellung

Die untersuchten Proben der Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ sind nach einem Verfahren hergestellt worden, wie es auch von Adrian (1980,1982), Müller (1981), Thomä (1984) und Knauf (1984, 1985) beschrieben wurde. Alle metallischen Ausgangssubstanzen hatten eine Reinheit von 99.9% (Fa. Ventron, Karlsruhe); das verwendete Bor wies eine Reinheit von 99.8% auf (Fa. Schuchardt, München). Die Übergangsmetalle Rh,Ru,Ir, die zunächst in Pulverform vorlagen, wurden vor dem Abwiegen zuerst zu Kugeln geschmolzen, um vorhandene Oxidverunreinigungen der großen Pulveroberfläche zu reduzieren.

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Lichtbogenschmelzen auf einer wassergekühlten Kupferplatte unter Argon-Atmosphäre. Vor der Präparation wurde zunächst eine Zirkon-Kugel erschmolzen, um die nach mehrmaligem Spülen des Rezipienten mit Argongas eventuell noch vorhandenen reaktiven Gase zu gettern. Dann wurden in einem ersten Schritt die Übergangsmetalle Rh/Ru bzw. Rh/Ir zusammengeschmolzen. Beim Hinzuschmelzen des sehr schlecht elektrisch leitenden Bors war darauf zu achten, daß der Lichtbogen niemals direkt auf Bor trifft, was zu Aufladung, Zerplatzen und Wegspringen führt. Deswegen wurden kleine kristalline Borstückchen in einer Schmelzmulde der Kupferplatte mit der Übergangsmetall-Legierung bedeckt. Vorsichtiges Erschmelzen führte zu einem Umfließen und Aufsaugen des Bors. Das in einem letzten Schritt hinzugeschmolzene Ho bzw. Y reagierte äußerst heftig und exotherm. Mehrmaliges Umdrehen und Umschmelzen sollte die Homogenität der Schmelzlinge verbessern. Dieses Verfahren führte zu kugelförmigen Proben mit metallisch glänzender, facettierter Oberfläche. Das typische Gewicht lag bei 0.7-1 g, die Verluste beim Schmelzen bei etwa 0.5-1 Gewichtsprozent.

Wie die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Röntgenstrukturanalyse zeigte, hatten die Proben der Legierungsreihen mit der Stöchiometrie $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$, bis auf gelegentlich vorhande-

ne, geringe Fremdphasenanteile, nach obiger Herstellungsprozedur die richtige Kristallstruktur. Die weiteren Messungen wurden daher an diesen ungetemperten, im folgenden auch 'arc-melted' bezeichneten Proben durchgeführt. Hingegen war bei den Systemen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ stets, auch für kleine x-Werte, ein nicht unerheblicher Fremdphasenanteil nach dem Lichtbogenschmelzen zu beobachten. Diese Proben wurden jeweils zwei Tage bei 1100°C, 1000°C und 900°C getempert. Hierfür wurden sie unter Argon-Schutzgas in Tantal-Röhrchen, die Tantal-Ampullen in Quarzrohre eingeschweißt. Der Tantal-Mantel verhindert eine Reaktion des bei den hohen Temperaturen aus dem Quarzglas austretenden Siliziums mit der Probe. Zur Vermeidung von Verspannungen erfolgte das Abkühlen sehr langsam, typischerweise in einem Zeitraum von 10 Stunden. Durch die Temperbehandlung konnte eine deutliche Reduktion bis vollständiges Verschwinden der Fremdphasenpeaks in den Röntgenspektren erreicht werden.

2. Röntgenstrukturanalyse

Unmittelbar nach dem Lichtbogenschmelzen bzw. der Temperbehandlung wurde an den Proben eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Verbindungen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ für $x \geq 0.10$ in der tetragonal-innenzentrierten (bct) $LuRh_4B_4$-Struktur /Johnston (1977)/, $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ in der primitiv-tetragonalen (pt) $CeCo_4B_4$-Struktur /Vandenberg (1977)/ kristallisieren (vergl. Kapitel B.1).

Zur Untersuchung wurde ein Dünnfilm-Röntgendiffraktometer in Seemann-Bohlin-Geometrie (Fa. Seifert & Co., Ahrensburg) verwendet /Bieger (1983), Nölscher (1984)/. Die benutzte monochromatisierte $Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung ($\lambda = 1.5405 \times 10^{-10}$ m) fällt bei dieser Apparatur unter einem festen Einfallswinkel $\psi = 6°$ auf die Probe. Die Fokussierungsbedingung für den gebeugten Strahl ist auf einem Kreis erfüllt, der von der Probenoberfläche tangiert wird (siehe Abb. 20). Die gebeugte Strahlung wird mit einem schrittmotorgesteuerten Zählrohr nachgewiesen, das sich auf diesem Kreis bewegt. Das hat zur Folge, daß der Abstand von der Probe zum De-

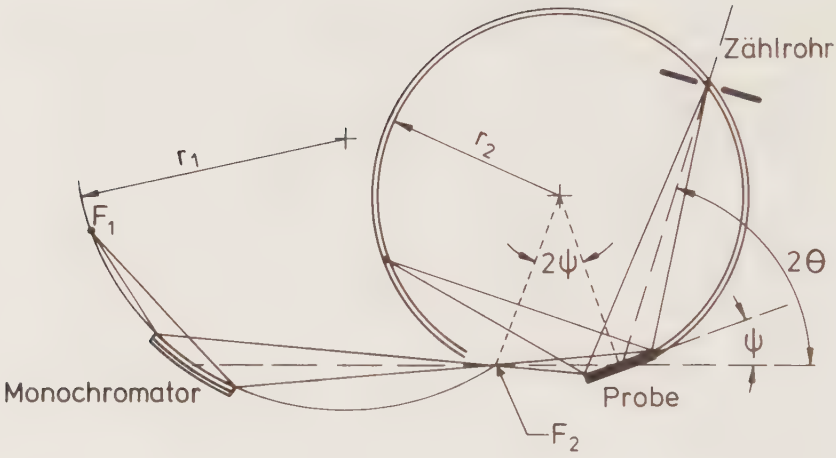


Abb. 20: Strahlengang des verwendeten Röntgendiffraktometers
F_1: Fokus der Röntgenröhre
F_2: Fokus des Monochromators

tektor mit dem Streuwinkel θ variiert, d.h. die gemessene Intensität ist mit einem Geometriefaktor K gewichtet

$$K = \sin^2(2\theta-\psi)\cdot\sin 2\theta \qquad (E.1)$$

Bei der vorliegenden tetragonalen Struktur können bei bekannten Gitterparametern a und c und den Miller'schen Indices h,k,l des Reflexes die Beugungswinkel θ nach der bekannten Formel berechnet werden

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right] \qquad (E.2)$$

Werte für die Gitterparameter a,c für RRh_4B_4 mit R = Y,Nd,Sm,Gd,

Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Lu,Th finden sich bei Vandenberg (1977). Johnston (1977) gibt gleiches für $R(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$ mit R = Pr,Nd,Sm,Eu, Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y bzw. für RRu_4B_4 an. Daten über den gesamten Konzentrationsbereich pseudoternärer Boride haben Shelton (1983) und Horng (1982) für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ veröffentlicht. Die pt Systeme $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ mit R = Er,Dy,Ho wurden von Ku (1979,1980a) untersucht.

Zur Aufnahme der Röntgenspektren wurden die Schmelzlinge mit einer feinen Diamantfeile gefeilt, das entstandene Kristallitpulver anschließend auf ein dünn mit Vaseline bestrichenes, amorphes Glasplättchen gestreut und gut verteilt.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen: wie Thomä (1984), der an den gleichen Proben Magnetisierungs-, T_c- und Neutronenstreumessungen durchführte, gezeigt hat, können die Röntgenspektren von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ ($x \geq 0.10$) nach dem Lichtbogenschmelzen bis zu hohen Streuwinkeln mit der bct $LuRu_4B_4$-Struktur indiziert werden. Gelegentlich auftretende Fremdphasenpeaks sind auf geringe Anteile der binären Verbindungen RhB /Aronsson (1960)/ und RuB /Aronsson (1962)/ zurückzuführen. Gleiches gilt für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Ein typisches Röntgenspektrum für eine Probe mit tetragonal-innenzentrierter Struktur ist in der Abb. 21 dargestellt.

In den Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ hingegen findet man nach dem Lichtbogenschmelzen deutliche Fremdphasenpeaks. Hierbei handelt es sich weniger um RhB oder IrB als vielmehr Beimischungen der sog. $ErIr_3B_2$-Struktur, die von Ku (1980a) untersucht wurde. Die Proben wurden daher getempert (vergl. Abschnitt E.1). Dies führte zu einer merklichen Reduktion des Fremdphasenanteils (teilweise kleiner 5%) für Proben mit $x \leq 0.70$ (siehe Abb. 22). Für die Proben mit x = 0.80 war im Falle von R = Ho auch nach dem Tempern der Fremdphasenanteil hoch. Bei $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ war die $CeCo_4B_4$-Struktur vollständig verschwunden. Die Phaseninstabilität für $x \geq 0.80$ findet auch Ku (1980a) in seinen Untersuchungen an $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$.

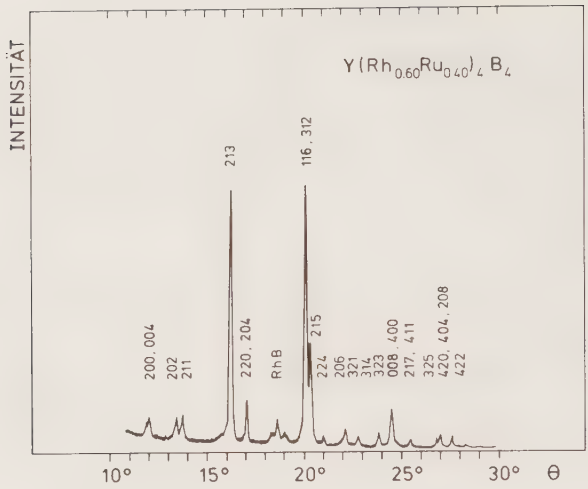


Abb. 21: Röntgenreflexe von bct $Y(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$.

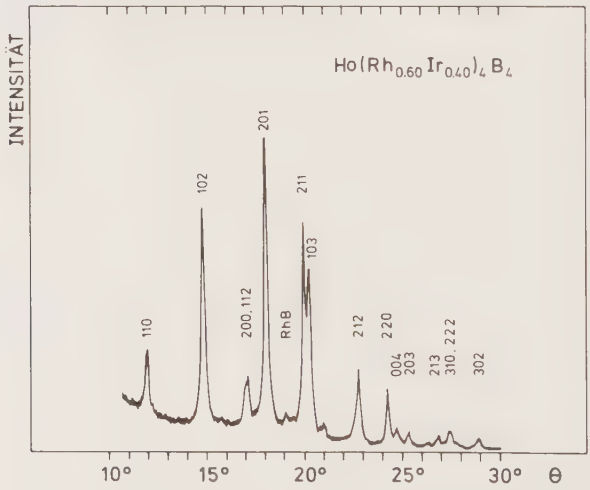


Abb. 22: Röntgenreflexe von pt $Ho(Rh_{0.60}Ir_{0.40})_4B_4$.

3.Suszeptibilitätsmessungen, Phasendiagramme

Die supraleitenden kritischen Temperaturen T_c wurden durch Messung der ac-Suszeptibilität mit einer 'mutual-inductance-bridge' in einem ^{4}He-Badkryostaten bis 1.2 K und in einem ^{3}He-^{4}He Mischkryostaten bis 4 mK bestimmt. Das Prinzip dieser Methode, die das ideal diamagnetische Verhalten eines Supraleiters ausnützt, sowie die Apparatur sind ausführlich von Voit (1981) und Meinelt (1985a) beschrieben worden.

Die T_c-Werte in den folgenden Phasendiagrammen beziehen sich auf den 'midpoint' des supraleitenden Phasenübergangs. Die Übergangsbreiten ΔT_c wurden aus dem 10%- bzw. 90%-Punkt des Abfalls der ac-Suszeptibilität ermittelt. Auf sie wird in Kapitel G.3 noch einmal gesondert eingegangen werden.

Abb. 23 zeigt das Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Bis zu einer Ru-Konzentration von 30% erweist sich T_c als nahezu konstant bei 6.3 K. Im Bereich $0.30<x<0.40$ wird dann ein sehr stei-

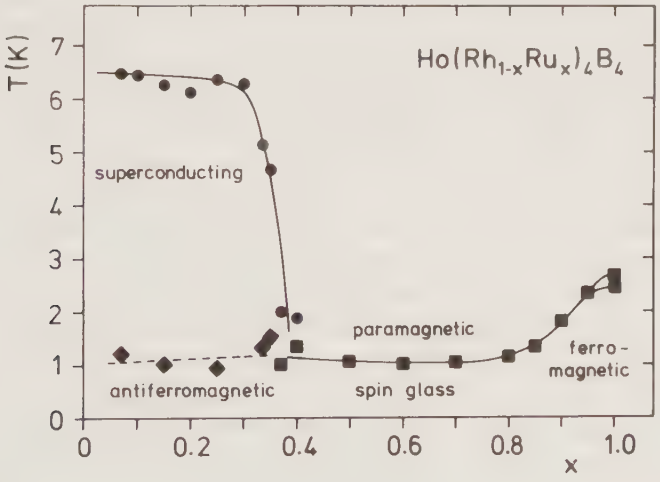


Abb. 23: Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$.

ler T_c-Abfall beobachtet. Messungen von Meinelt (1985a) ergaben, daß die Probe mit x = 0.40 noch einen Ansatz zur Supraleitung bei 1.5 K zeigt; die ac-Suszeptibilität χ_{ac} steigt dann aber für Temperaturen unter 1 K wieder an. Für noch höhere Ru-Konzentrationen wird keine Supraleitung mehr festgestellt. Abb. 23 enthält auch die magnetischen Übergangstemperaturen, wie sie aus χ_{ac}- und Neutronenstreudaten sowie Messungen des oberen kritischen Feldes H_{c2} von Meinelt (1985a) folgen. Die antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen wurden im letzteren Fall aus einem typischen Minimum der $H_{c2}(T)$-Kurven gewonnen, das nach einer Theorie von Sakai (1981) den Einsatz antiferromagnetischer Ordnung anzeigt. Die Werte liegen unter 1 K und sind vergleichbar denjenigen, die man aus einer $\chi_{ac}(T)^{-1}$-Auftragung als negative Schnittpunkte mit der T-Achse extrapoliert. Inzwischen wurde auch für die Probe mit x = 0.10 die antiferromagnetische Ordnung durch Neutronenstreuung nachgewiesen /Meinelt (1985a)/.

Im Bereich $0.40<x<0.80$ werden abnehmende Werte für den Schnittpunkt mit der T-Achse beobachtet. Mit Neutronenstreuung konnte keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung mehr festgestellt werden. Die $\chi_{ac}(T)$-Kurven zeigen ein charakteristisches positives Maximum. Unterhalb dieser Temperatur tritt ein zeitabhängiger Abfall von χ_{ac} auf. Es wird vermutet, daß in diesem Konzentrationsbereich das System als ein frustriertes Spinglas vorliegt.

Für $x>0.80$ werden in der $\chi_{ac}(T)^{-1}$-Auftragung positive Schnittpunkte mit der T-Achse gefunden, was auf ferromagnetische Ordnung hinweist. Neutronenstreumessungen an den Proben mit x = 0.90 und x = 1 bestätigen dies /Meinelt (1985a)/. Für $HoRu_4B_4$ wurden sowohl in den χ_{ac}-Messungen /Thomä (1984)/ wie auch in Messungen der spezifischen Wärme c_p /Theiler (1984)/ zwei Phasenübergänge festgestellt.

In Abb. 24 sind die T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ dargestellt. Ganz analog zu $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ bleibt T_c bis etwa x = 0.30 konstant und fällt dann sehr steil ab. Der Pfeil für die Probe mit x = 0.70 deutet an, daß bis 4 mK kein supraleitender Phasenüber-

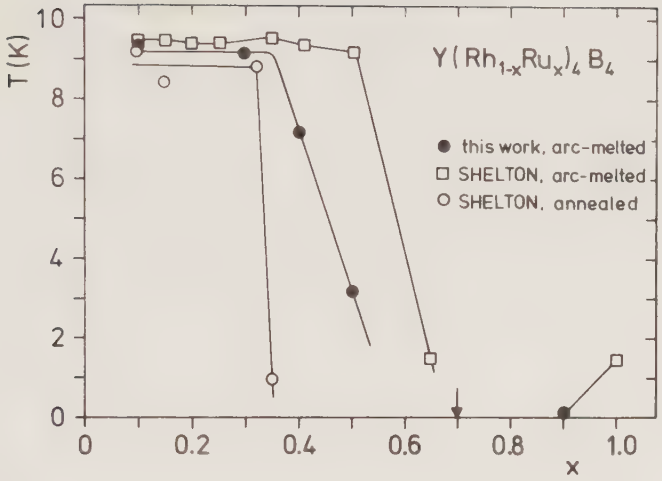


Abb. 24: Supraleitendes Phasendiagramm von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$.

gang gefunden wurde. Hingegen wird die Probe mit x = 0.90 bei 140 mK wieder supraleitend.

Abb. 24 enthält auch die T_c-Daten von Shelton (1983) seiner getemperten ('annealed') und ungetemperten ('arc-melted') Proben. Die in dieser Arbeit gezeigten kritischen Temperaturen von bct $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ liegen zwischen den der beiden Probenserien von Shelton. Wir vermuten daher, daß die mikroskopische Struktur unserer Proben, was die Temperbehandlung anbelangt, einen Zwischenzustand darstellt, der möglicherweise auf eine geringere Abkühlrate bei der Herstellung zurückzuführen ist.

Bis auf das Wiederauftreten der Supraleitung für x>0.90 im Falle von R = Y sind die T_c-Diagramme für die beiden untersuchten Systeme $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ sehr ähnlich. Die Besetzung eines regulären Untergitters mit magnetischen Seltenen-Erd-Ionen für R = Ho hat jedoch zwei Effekte: zum einen wird magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen beobachtet /Müller (1984)/. Andererseits tritt insgesamt eine T_c-Reduzierung auf, die ihre Ursache

wahrscheinlich in der Austauschwechselwirkung zwischen den 4d-Leitungselektronen von Rhodium als Träger der Supraleitung in diesen Verbindungen /Jarlborg (1977), Freeman (1978, 1979)/ und den lokalisierten 4f-Elektronen der Seltenen Erden hat /Matsumoto (1984)/. Der abrupte T_c-Abfall bei der kritischen Konzentration x_{cr}, der auch in den anderen aus der Literatur bekannten pseudoternären Systemen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ mit R = Dy /Hamaker (1981a,b,c, 1983a)/ und R = Er /Horng (1981, 1982)/ in gleicher Weise auftritt, scheint von der Besetzung des R-Untergitters nicht beeinflußt zu sein.

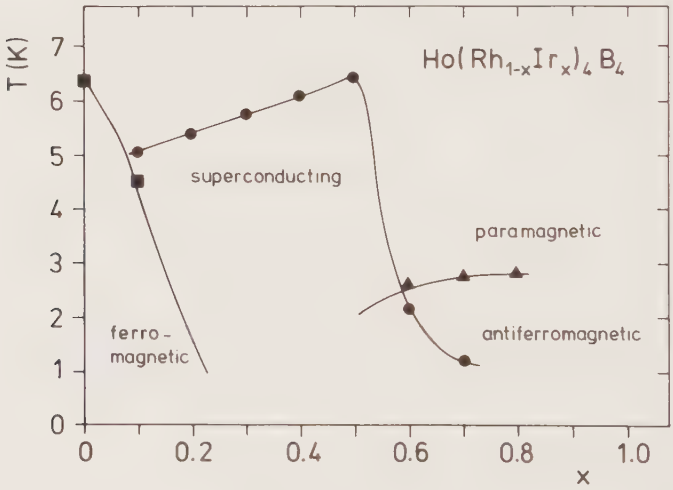


Abb. 25: Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$.

Abb. 25 zeigt das Phasendiagramm von $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$. Die T_c-Werte und magnetischen Übergangstemperaturen sind nahezu identisch zu den Daten, die Ku (1980a,b, 1984) und Acker (1982) veröffentlicht haben. Für x = 0 wird keine Supraleitung beobachtet. Ein Peak in der ac-Suszeptibilität deutet auf ferromagnetische Ordnung hin, was in Einklang steht mit Ergebnissen von Messungen der

spezifischen Wärme /Ott (1982)/ an $HoRh_4B_4$. Lander (1979) und Mook (1982) konnten mit Neutronenstreuung zeigen, daß eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der c-Achse erfolgt, und keine antiferromagnetische oder spiralförmige Ordnung auftritt, wie sie von Acker (1981) aufgrund von Anisotropien der Magnetisierungskurven vorgeschlagen wurde.

Die Probe mit 10% Ir-Gehalt zeigt Reentrant-Verhalten. Bei 5.1 K erfolgt der Übergang in die supraleitende Phase, die durch Einsetzen magnetischer Ordnung bei etwa 4.5 K wieder zerstört wird. Die von Meinelt (1985b) durchgeführten Neutronenstreumessungen lieferten die gleiche ferromagnetische Struktur für diese Probe wie die von $HoRh_4B_4$.

Im Bereich $0.10<x<0.50$ steigt T_c stetig bis auf 6.45 K an, um dann schnell auf 1.2 K für x = 0.70 abzufallen. Für x = 0.80 wird bis herunter zu 4 mK kein T_c beobachtet, was aber wahrscheinlich auf den hohen Fremdphasenanteil zurückzuführen ist (vergl. Abschnitt E.2).

Ein antiferromagnetischer Phasenübergang im Temperaturbereich um 2.5 K kann aus einem schwach ausgeprägten Peak in der ac-Suszeptibilität für $x>0.60$ gefolgert werden. Spezifische Wärme-Messungen von Woolf (1980, 1983) zeigen einen deutlichen Peak in der magnetischen Wärmekapazität für $Ho(Rh_{0.30}Ir_{0.70})_4B_4$, der von den Autoren ebenfalls einem antiferromagnetischen Übergang zugeschrieben wurde. Diese Interpretation wurde inzwischen durch Neutronenstreumessungen von Hamaker (1982) voll bestätigt. Bemerkenswert in dem Stöchiometriebereich ist die Tatsache, daß hier antiferromagnetische Ordnung oberhalb des supraleitenden Phasenübergangs auftritt.

Die T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ sind in Abb. 26 dargestellt. Die offenen Kreise geben T_c nach dem Lichtbogenschmelzen, die vollen nach dem Tempern an. Der Pfeil für die Probe mit x = 0.80 soll anzeigen, daß bis 1.2 K kein supraleitender Phasenübergang zu beobachten war. Aufgrund des hohen Fremdphasenanteils wurden die Messungen nicht auf tiefere Temperaturen ausgedehnt. Wegen des Fehlens magnetischer Seltener-Erd-Ionen treten keine magne-

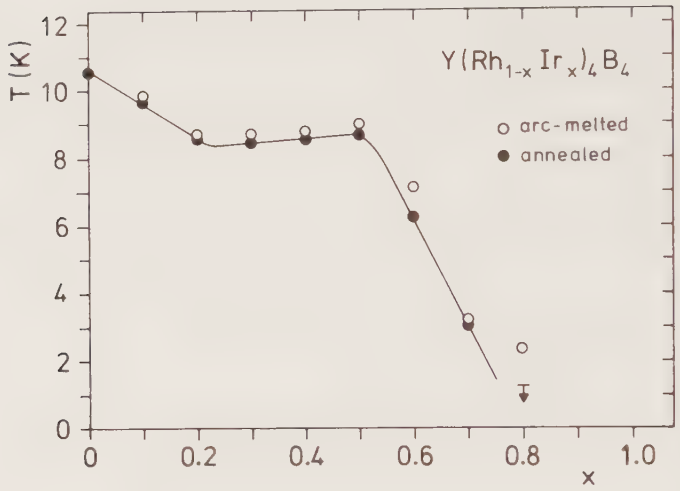


Abb. 26: Supraleitendes Phasendiagramm von $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$.

tischen Übergänge auf. Gleichzeitig liegen die T_c-Werte verglichen zu $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ durchwegs höher. Trotzdem ist das $T_c(x)$-Verhalten insgesamt ähnlich. Nach einem leichten Anstieg bis x_{cr} nimmt die supraleitende Sprungtemperatur deutlich ab, wenngleich der Abfall weniger steil als im Falle R = Ho ist. Dies war auch schon in den Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ festzustellen. Die getemperten Proben unterscheiden sich im T_c nur unwesentlich von den ungetemperten. Lediglich die Übergangsbreiten sind reduziert, was auf eine größere Homogenität der Proben schließen läßt.

4.Neutronenstreuung an $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$

Bereits im Abschnitt E.3 wurde erwähnt, daß in diesem pseudoternären System χ_{ac}-Messungen auf einen Wechsel der magnetischen Ordnung von Antiferromagnetismus in Koexistenz mit Supraleitung für $x<x_{cr}$ zu Ferromagnetismus für $x>0.80$ hindeuten. Die magne-

tische Struktur der Proben wurde daraufhin in unserer Gruppe von Meinelt (1985a) mit Neutronenstreuung untersucht. Da die Ergebnisse die Basis für die Betrachtungen in Kapitel H bilden, sollen sie an dieser Stelle kurz zusammengefaßt dargestellt werden.

Die Untersuchungen an polykristallinen Pulverproben wurden am Hahn-Meitner-Institut in Berlin mit thermischen Neutronen (Wellenvektor $k = 2.63\ \text{Å}^{-1}$) durchgeführt. Aus einer Analyse der Beugungsmuster auf der Grundlage der chemischen Einheitszelle konnte für die Probe mit $x = 0.90$ die in Abb. 27 gezeigte Struktur ermittelt werden. Sie kann beschrieben werden als eine Superpo-

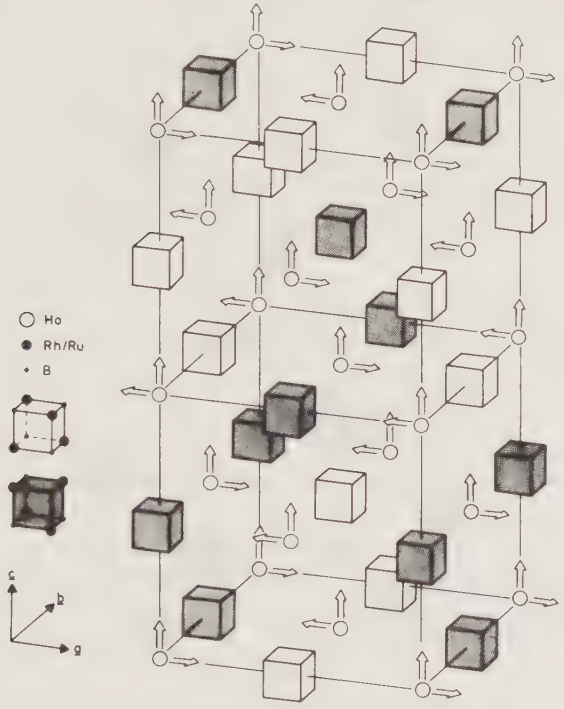


Abb. 27: Magnetische Struktur von $Ho(Rh_{0.10}Ru_{0.90})_4B_4$.

sition zweier orthogonaler Untergitter, und zwar eines ferromagnetischen (F) in c-Richtung und eines antiferromagnetischen (AF) in der Basalebene (a- bzw. b-Richtung). Hingegen erweist sich die magnetische Ordnung der Probe mit x = 0.10 als vollständig antiferromagnetisch. Sie besteht aus einer Überlagerung von drei unabhängigen, orthogonalen, antiferromagnetischen Untergittern und ist in Abb. 28 dargestellt.

Motoya (1984) hat am System $Dy(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ vergleichbare Neutronenstreuuntersuchungen durchgeführt. Er findet für Proben mit x = 0.15 und x = 1 die gleiche antiferro- bzw. ferromagnetische Struktur. Auch die ermittelten magnetischen Momente sind vergleichbar zu den ermittelten Werten für R = Ho.

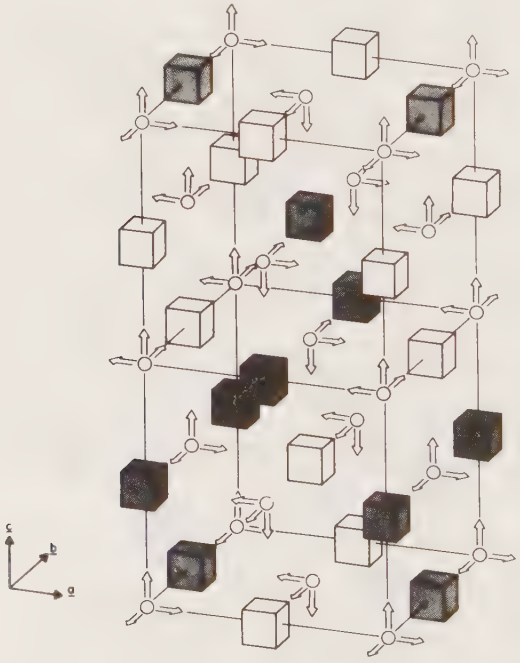


Abb. 28: Magnetische Struktur von $Ho(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$.

F.Ergebnisse und Diskussion der Photoemissionsmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung für die untersuchten pseudoternären Boride behandelt. Wie die Valenzbandspektren im Bereich der Fermikanten gezeigt haben, lassen sich die Daten in zwei Gruppen einordnen: die eine Kategorie ist typisch für die Substitution Rh→Ru, die andere im Falle Rh→Ir. Diese Einteilung wurde folglich für die nachfolgende Darstellung übernommen. Zunächst werden im Sinne einer Peakidentifikation die einzelnen Beiträge zu den gemessenen Spektren untersucht, anschließend wird auf die stöchiometrieabhängigen Merkmale eingegangen. Die hieraus gezogenen Folgerungen werden durch Vergleich mit ebenfalls untersuchten, verwandten binären Verbindungen gestützt.

1.Die pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$

Die obere Kurve in Abb. 29 a) zeigt das Valenzbandspektrum von $Y(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$ bei einer Photonenenergie $h\nu$ = 60 eV. Signifikante Merkmale sind ein dominierender Peak bei 1.8 eV Bindungsenergie und zwei kleinere bei 8.4 bzw. 10.6 eV. Weiterhin ist eine Schulter bei 4.2 eV sichtbar. Alle Bindungsenergiewerte hier und im folgenden sind auf das Ferminiveau E_F bezogen.

Um den Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen im gemessenen Spektrum (vergl. Kapitel C.2) zu eliminieren, wurde ein Verfahren zum Untergrundabzug benutzt, das ausführlich von Steiner (1978) beschrieben wurde. Die zugrundeliegende Idee ist, daß der Untergrund (background BG) durch Streuverluste bei der Energie E proportional zur Anzahl der Elektronen mit einer Energie größer als E ist. Dies ist eine vernünftige Annahme, da nur solche Elektronen durch inelastische Verlustprozesse in den Energiebereich um E gestreut werden können. Die BG-Kurve in Abb. 29 a) wurde unter Annahme einer konstanten Streuwahrscheinlichkeit berechnet. Nach Abzug ergibt sich die untere Kurve, bei der im vergrößerten Maßstab die beiden Peaks bei 8.4 eV und 10.6 eV deutlich sichtbar werden.

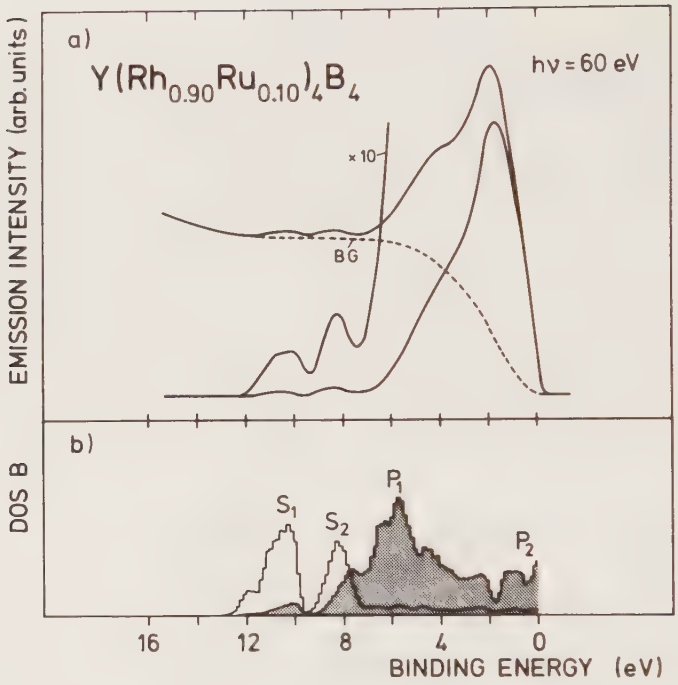


Abb. 29 a) Valenzbandspektrum von $Y(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$ (obere Kurve). Die untere Kurve ergibt sich nach Abzug des Untergrundbeitrags inelastisch gestreuter Elektronen (gestrichelte Kurve BG).

b) Berechnete s- und p-Zustandsdichte für Bor in $HoRh_4B_4$ /Freeman (1982)/.

Wertvolle Hinweise für die Identifikation dieser Peaks erhält man durch die in Kapitel B.2 zitierten Bandstrukturrechnungen von Jarlborg und Freeman. Sie wurden für die pt ternären Boride RRh_4B_4 mit R = Y,Gd,Ho,Er,Lu durchgeführt. Veröffentlicht sind die berechneten Zustandsdichten für R = Ho,Er (siehe Abb. 10). Dafür, daß sich hierin auch die elektronische Struktur der bct Verbindungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ widerspiegelt, lassen sich mehrere

Gründe anführen. Zum einen zeigen die Ergebnisse der Rechnungen, daß s-,p- und d-Beiträge der Seltenen Erden in der Nähe von E_F vernachlässigbar gering sind. Im Falle des in den pseudoternären Verbindungen vorliegenden trivalenten Y^{3+}, das eine Edelgaskonfiguration aufweist, ist ebenfalls keine signifikante Emission im Valenzbandbereich zu erwarten. Auch die Tatsache, daß die Rechnungen für die pt $CeCo_4B_4$-Struktur und nicht für die bct $LuRu_4B_4$-Struktur von $Y(Rh_{1-x}Ru_4)_4B_4$ durchgeführt wurden, sollte nicht von Bedeutung sein, da, wie in Abschnitt B.1 erläutert, der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Strukturen lediglich in einer verschiedenen Orientierung der Hälfte der Übergangsmetall/Bor-Tetraeder besteht. Es ist zu erwarten, daß diese Umorientierung wegen der Clusterstruktur und der damit verbundenen Lokalisierung der elektronischen Zustände nur geringe Auswirkungen auf die elektronische Zustandsdichte hat.

Die berechnete partielle B-Zustandsdichte ist in Abb. 29 b) gezeichnet. Der Peak s_1 beschreibt atomare B s-Zustände, während s_2 von Übergangsmetall p-Elektronen herrührt, die via Ladungstransfer an B gebunden sind. Die Peaks p_1 und p_2 werden p-d Hybridzuständen zugeschrieben /Hamaker (1983c)/. Für den Vergleich mit dem gemessenen Spektrum wurde das berechnete E_F um 1 eV zu höheren Energien, d.h. nach rechts verschoben. Dieser Wert entspricht genau der experimentellen Verschiebung, die Hamaker (1983b,c) für den Fit seiner Auger-Messungen an $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ angibt; sie hat möglicherweise ihre Ursache in einem leicht modifizierten Ladungstransfer, der für selbstkonsistende Bandstrukturrechnungen von Bedeutung ist /Freeman (1982)/. Es ist aber auch denkbar, daß sich in dem 1 eV Shift intrinsische Relaxationseffekte manifestieren, die vom Photoemissionsprozeß herrühren (vergl. Abschnitt C.3). Ebenfalls eine Abweichung der durch Photoemission bestimmten Bor 2p-Bindungsenergien von den berechneten Werten bis zu 3 eV (auch hier sind die gemessenen Werte größer) findet Joyner (1981) in FeB und Fe_2B.

Abb. 29 a) und b) zeigen in Bezug auf Peak s_1 und s_2 eine sehr gute Übereinstimmung, so daß die Peaks bei den Bindungsenergien E_B = 8.4 und 10.3 eV B-Zuständen zugeschrieben werden. Diese Zu-

ordnung wird, wie sich in Abschnitt F.4 noch zeigen wird, durch die Photoemissionsmessungen an RhB,RuB und IrB gestützt.

Die berechnete partielle Rh 4d-Zustandsdichte in Abb. 10 zeigt drei signifikante Strukturen bei E_B = 1.6, 2.5 und 4.5 eV. Diese Werte sind vergleichbar zu den von Smith (1974c) berechneten (1.3, 2.5 und 5.1 eV) sowie XPS- und UPS-Daten für Rh-Metall /Smith (1974c), Ishii (1984), Höchst (1984)/. Man kann daher folgern, daß die Schulter bei E_B = 4.2 eV in den gemessenen Spektren eine unaufgelöste Überlagerung von Rh 4d-Zuständen im oberen Bereich und B p_1-Zuständen (E_B = 5.9 eV) im unteren Teil der Schulter ist. Der Peak bei E_B = 1.8 eV in Abb. 29 a) rührt nahezu ausschließlich von Rh 4d-Emission her.

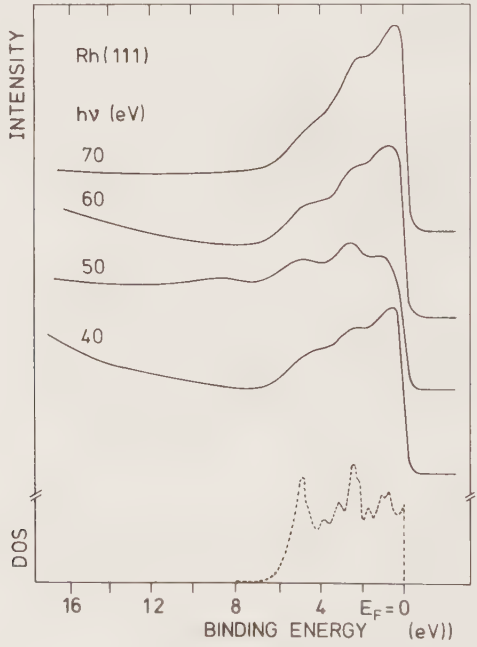


Abb. 30: Vergleich der Valenzbandspektren von Rh (111) mit der theoretischen DOS (gestrichelte Kurve) /Höchst (1984)/.

Es fällt weiterhin auf, daß die Emission aus den tieferliegenden Rh 4d-Zuständen (E_B = 2.5 und 4.5 eV), verglichen mit der partiellen DOS, stark unterdrückt ist. Die Abnahme ist auf den Einfluß des Übergangsmatrixelements zurückzuführen (vergl. Abschnitt C.2, C.3); sie findet sich auch in den XPS-Messungen an Rh-Metall von Smith (1974c) und Nyholm (1980), sowie Synchrotronstrahlungsmessungen von Höchst (1984), die in Abb. 30 dargestellt sind.

Abb. 31 zeigt eine Serie von EDC's für $Y(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$ bei verschiedenen Photonenenergien hν. Alle Spektren sind auf das Ferminiveau ausgerichtet. Man erkennt von hν = 21 eV bis hν = 40 eV ein Anwachsen der relativen Intensität des Rh 4d-Peaks bei 1.8 eV Bindungsenergie. Bei weiterer Erhöhung der Anregungsenergie wird um hν = 50 eV ein Minimum durchlaufen. Anschließend nimmt die Emission wieder zu, erreicht um hν =70 eV ein Maximum und fällt dann wieder ab.

Die Energieabhängigkeit des Intensitätsverlaufs ist völlig analog zu der von Weaver (1981) bestimmten Variation des optischen Absorptionskoeffizienten von Rh (siehe Abb. 32), was ein weiteres Argument für die Peakzuordnung darstellt. Höchst (1984) findet ähnliches in seinen EDC's für Rh-Metall (vergl. Abb. 30). Die Ursache ist das Einsetzen resonanter Photoemission an der 4p→4d Schwelle (E_B(4p) = 48.3 eV /Cardona (1978)/), was zu einem Fanoprofil des Intensitätsverlaufs führt (vergl. Abschnitt C.4).

Vergleicht man die Spektren in Abb. 31 im Photonenenergiebereich hν = 60-120 eV, so fällt auch auf, daß sich die ursprüngliche Schulter bei E_B = 4.2 eV allmälich zu einem Peak entwikkelt, der, bedingt durch das Abnehmen der d-Band Emission nahe E_F, nach links shiftet (E_B = 6 eV). Die Position im Spektrum bei hν = 120 eV würde der Bindungsenergie der um 1 eV verschobenen B p_1-Zustände (E_B = 5.9 eV) entsprechen. Es läge daher nahe, den Peak bei E_B = 6 eV diesen Zuständen zuzuschreiben. Die Spektren der binären Legierungen $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ in Abschnitt F.3 werden jedoch zeigen, daß auch hier für Anregungsenergien um

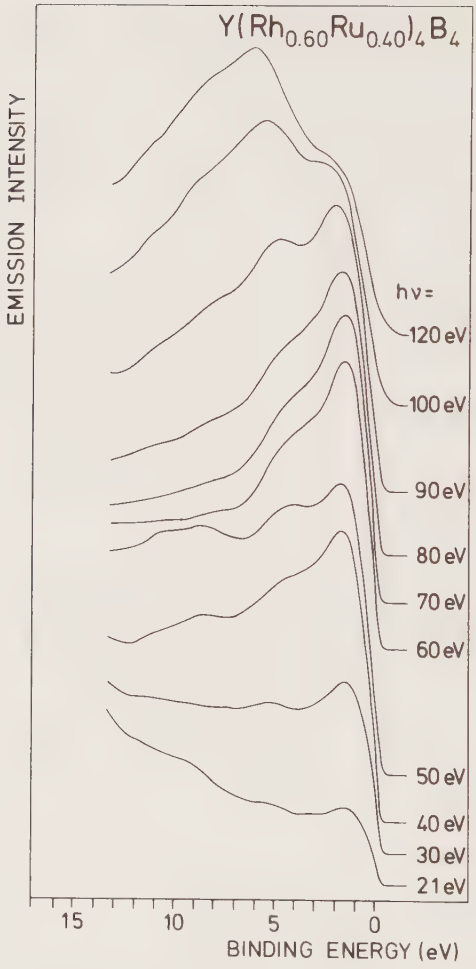


Abb. 31: Valenzbandspektren von $Y(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$ für verschiedene Photonenenergien hν. Für hν≥100 eV wurde die Passenergie des Analysators erhöht, so daß die experimentelle Auflösung 0.8 eV betrug.

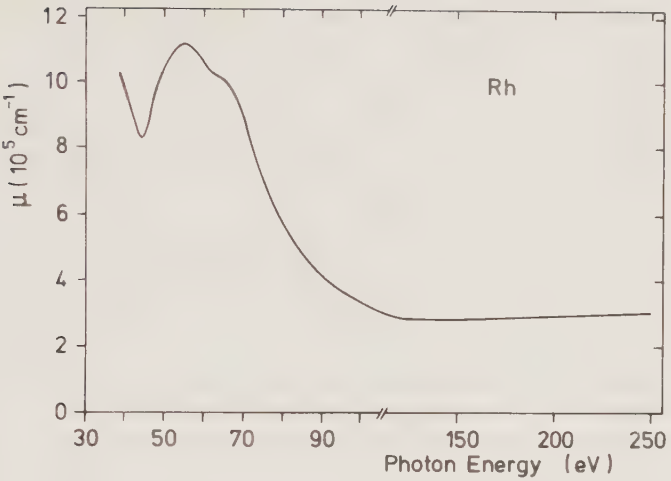


Abb. 32: Optischer Absorptionskoeffizient μ von Rhodium als Funktion der Photonenenergie /Weaver (1981)/.

100 eV ein Peak an dieser Stelle auftritt, obwohl kein Bor in diesen Verbindungen enthalten ist. Da weiterhin die Intensität mit dem Ru-Gehalt skaliert, ist es wahrscheinlicher, daß es sich bei dem E_B = 6 eV Peak in Abb. 31 in erster Linie um Ru-Zustände handelt, obwohl ein Beitrag von Bor nicht auszuschließen ist.

Das in Abb. 31 gezeigte Spektrum für hν = 21 eV unterscheidet sich deutlich von jenen, die Hamaker (1983b,c) veröffentlicht hat (Abb. 33). Die HeI-Spektren zeigen Übergangsmetall d-Band Emission bei E_B = 1.7 eV, einen dominierenden Peak bei E_B = 5.8 eV und eine Schulter bei E_B = 8.5 eV. Die beiden letzteren Peaks wurden als B p_1- und s_2-Zustände interpretiert; Emission aus B s_1-Zuständen wurde nicht gefunden. Leider sind keine Originaldaten veröffentlicht. Abb. 33 zeigt die Spektren nach Abzug eines durch eine Spline-Funktion repräsentierten Untergrunds (kubische Parabel zwischen Stützstellen mit stetigen Anschlußbedingungen). In keinem Fall konnten in unseren Daten derart ausgeprägte Struk-

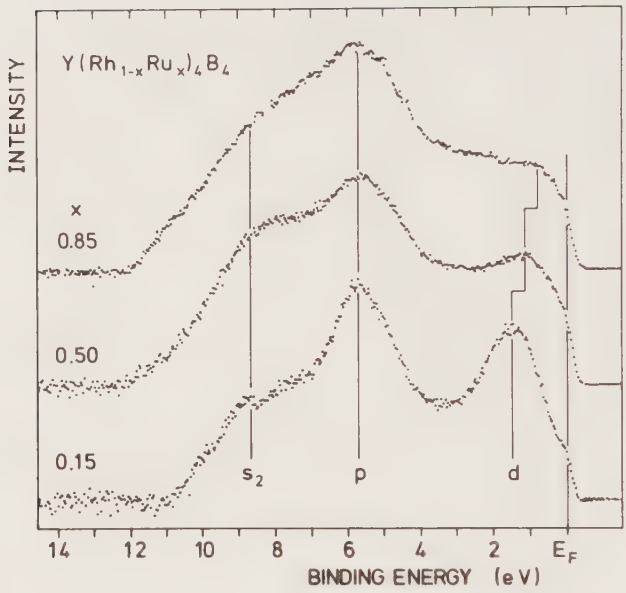


Abb. 33: HeI-Spektren ($h\nu$ = 21 eV) von Hamaker (1983c) für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$.

turen bei E_B = 5.8 eV und 8.5 eV für $h\nu$ = 21 eV gefunden werden. Unter Annahme eines vernünftigen Untergrunds erwies sich stets die Übergangsmetall d-Band Emission als dominierend. Schwache B s_1- und s_2-Emission ist nachweisbar, jedoch erscheinen die Bindungsenergiewerte wegen des steilen Anstiegs der Untergrundkurve für kleine Photonenenergien erhöht /Knauf (1985)/.

Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanzen könnten Sauerstoffverunreinigungen sein, die in den simultan durchgeführten Auger-Messungen von Hamaker (1983b,c) nachgewiesen wurden. Sauerstoff führt gewöhnlich in Photoemissionsspektren zu Peaks um 6 eV Bindungsenergie. Dies könnte allerdings die sich andeutende Systhematik bezüglich der x-Abhängigkeit der Spektren in Abb. 33 nicht erklären. Als weitere Möglichkeit muß das Untergrundabzugs-

verfahren berücksichtigt werden, das einen direkten Vergleich der Spektren erschwert.

Bei dem zweiten untersuchten bct System handelte es sich um $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Zusätzlich zu den bisherigen Strukturen sind in den Valenzbandspektren Beiträge der 4f-Niveaus von Ho zu erwarten. Eine Serie von EDC's für verschiedene Anregungsenergien $h\nu$ findet sich in Abb. 34. Ein Vergleich mit Abb. 31 zeigt, daß bis etwa $h\nu$ = 80 eV die Spektren als Superposition der EDC's von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und den zwei Ho 4f-Multiplettlinien (vergl. Abb. 15) erscheinen. Wiederum tritt dominierende Übergangsmetall d-Band Emission bei E_B = 1.8 eV mit der schon bekannten Intensitätsabhängigkeit von der Photonenenergie auf. Im Bereich $h\nu \geq 100$eV treten die 4f-Peaks aufgrund der abnehmenden 4d-Band Emission deutlicher hervor. Bei $h\nu \approx 168$ eV kommt es zu einer resonanzartigen Überhöhung durch das Einsetzen resonanter Photoemission an der 4d→4f Schwelle (vergl. Abschnitt C.4). Die Bindungsenergien der Ho 4f-Niveaus in $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ betragen 9.2 bzw. 6.2 eV. Sie liegen damit energetisch zwischen den B s_1-/s_2- bzw. s_2-/p_1-Zuständen (vergl. Abb. 29), so daß insbesondere erstere nicht mehr als Einzelpeaks aufgelöst werden können. Andeutungsweise als Schulter sind sie jedoch in den EDC's um $h\nu$ = 70 eV zu erkennen.

Da die Messungen von Gerken (1982) an Ho nur Spektren im resonanznahen Bereich beinhalten, sind zusätzlich EDC's für den gesamten untersuchten Photonenenergiebereich aufgenommen worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 35 zusammengestellt. Die Spektren wurden dabei nicht auf den Photonenfluß normiert. Sie zeigen die schon bekannten 4f-Multiplettlinien und 6s- bzw. 5d-Zustände an der Fermikante. Bei letzteren fällt eine starke Erhöhung der Intensität für $h\nu$ = 40 eV auf. Es ist vorstellbar, daß es sich hierbei um resonante Photoemission an der 5p→V Schwelle handelt (E_B(5p) = 30.8 eV /Padalia (1977)/). Die breite Struktur um 7 eV Bindungsenergie im Spektrum für $h\nu$ = 30 eV, die der 4f-Emission überlagert ist, ist auf einen Augerübergang zurückzuführen. Die Bindungsenergien für die beiden 4f-Peaks betragen 8.5 und 5.7 eV in Übereinstimmung mit den Werten von Gerken (1982). Sie liegen

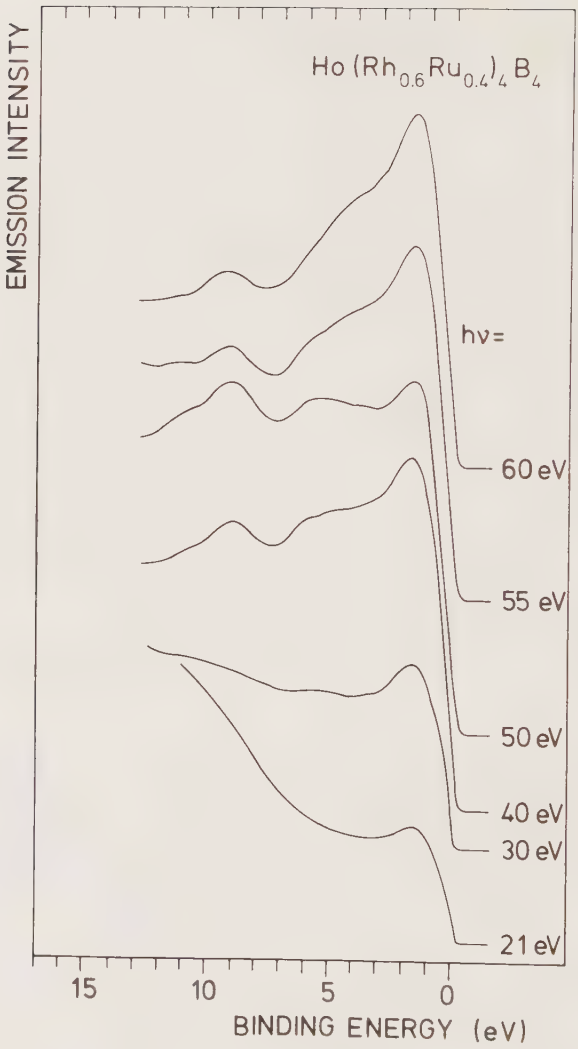
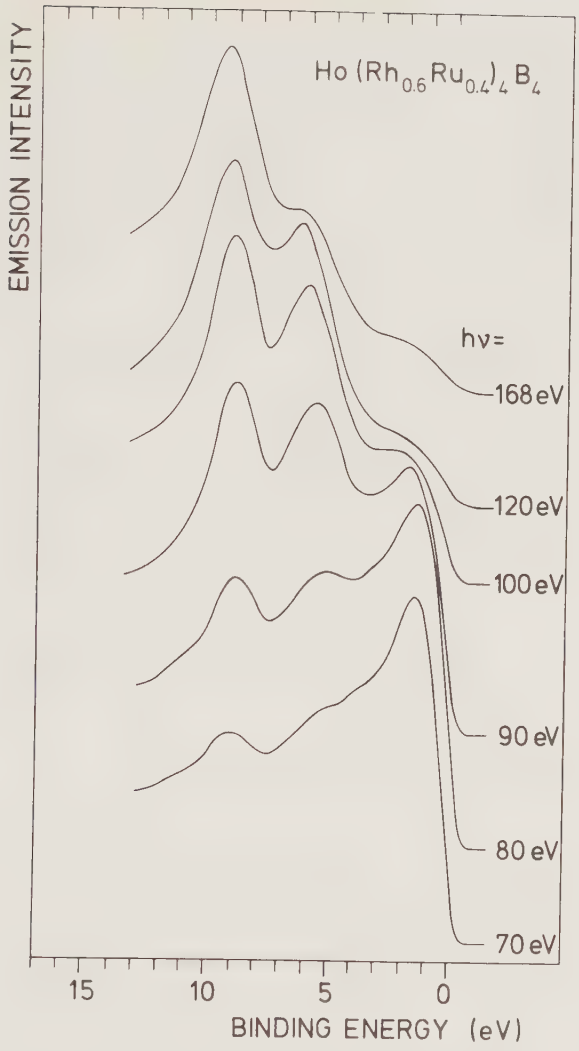


Abb. 34: Valenzbandspektren von $Ho(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$. Die Spektren mit $h\nu \geq 100$ eV wurden mit einer experimentellen Gesamtauflösung von 0.8 eV aufgezeichnet.


EMISSION INTENSITY
Ho (Rh0.6Ru0.4)4 B4
hν=
168 eV
120 eV
100 eV
90 eV
80 eV
70 eV
15
10
5
0
BINDING ENERGY (eV)

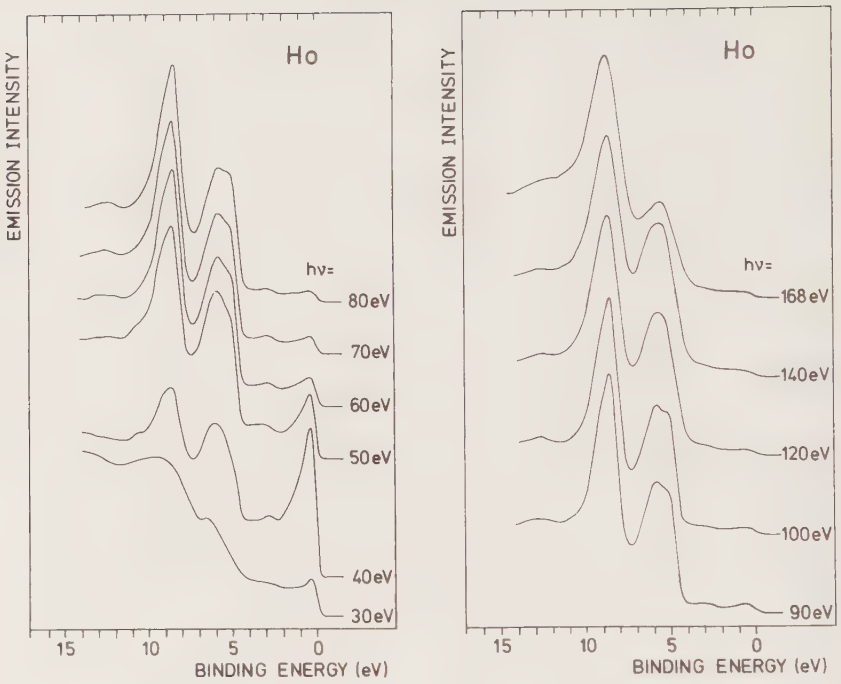


Abb. 35: Valenzbandspektren von Holmium.

damit um etwa 0.5 eV unter den Werten für die Verbindungsreihe $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$, was im Siegbahn'schen Modell des Core-level-Shifts mit dem Ladungstransfer bei Aufbau der Bindung ($Ho \rightarrow Ho^{3+}$) erklärt werden kann /Siegbahn (1967)/. Hiernach verursacht eine positive ionische Ladung eines Atoms eine geringere Abschirmung des Kernpotentials und erhöht so die Bindungsenergien der elektronischen Zustände.

Ziel der Photoemissionsmessungen war es, nach stöchiometrieabhängigen Änderungen der elektronischen Struktur, insbesondere nahe E_F zu suchen. Zu diesem Zweck wurden EDC's in einem sehr

schmalen Bereich um die Fermikante aufgenommen. Sie sind, normiert und ausgerichtet auf das Maximum der d-Band Emission, für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ in Abb. 36 gezeigt. Man erkennt in diesem Maßstab auf der hochenergetischen Seite des d-Band Peaks eine Schulter, die mit wachsendem Ru-Gehalt x in beiden Legierungsreihen nach links wandert. Die Flanken der Schultern stellen die experimentell verbreiterten Fermikanten dar.

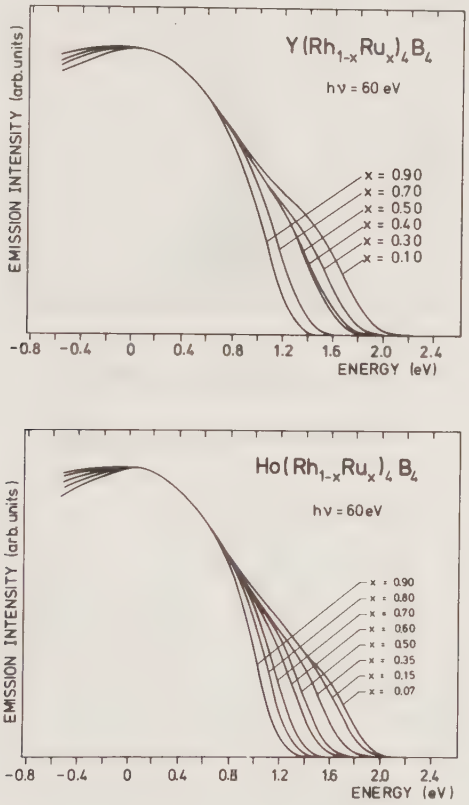


Abb. 36: Photoelektronenspektren der Fermikanten von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ bei $h\nu$ = 60 eV.

Das Auftreten der Schulter wird klar, wenn man die Zustandsdichterechnungen von Jarlborg (1977) und Freeman (1979,1982) betrachtet. Da nahe hν = 60 eV der Anregungsquerschnitt für die d-Emission ein Maximum erreicht, ist ein Vergleich der Spektren mit der partiellen Rh 4d-DOS sinnvoll. Sie ist noch einmal in Abb. 37 dargestellt.

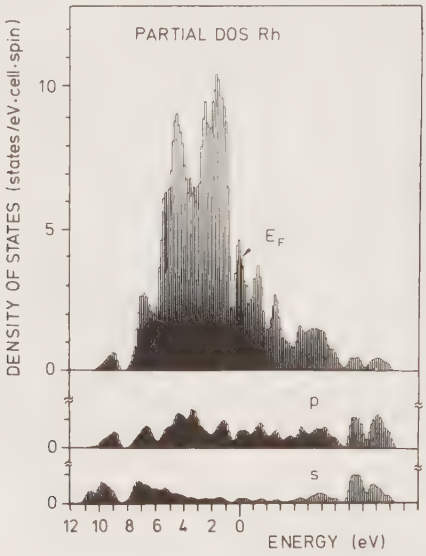


Abb. 37: Partielle Rh Zustandsdichte in $HoRh_4B_4$ /Freeman (1982)/.

Wie schon ausführlich in Kapitel B.4 erläutert, liegt E_F für x = 0 in der Flanke eines Peaks in N(E), der durch einen etwa 0.28 eV breiten Bereich geringer Zustandsdichte von der Hauptstruktur getrennt ist. Wegen der begrenzten experimentellen Auflösung (ΔE = 0.35 eV für hν = 60 eV), aber auch durch vom Photoeffekt verursachte, intrinsische Verbreiterungen (vergl. Kapitel C.3) wird der ursprüngliche Peak in N(E) zu einer Schulter im gemessenen Spektrum verschmiert.

Die in Abb. 36 signifikante Verschiebung der Schulter mit zunehmender Ru-Konzentration kann nur so gedeutet werden, daß E_F

mit steigenden x-Werten durch den Peak in N(E) hindurch nach links wandert. Berücksichtigt man, daß Ru ein d-Elektron weniger als Rh besitzt, so wird verständlich, daß die Substitution Rh→Ru letztlich eine allmähliche Entleerung besetzter Übergangsmetall d-Zustände zur Folge hat. Um die Auswirkungen der E_F-Verschiebung auf die Spektren zu verdeutlichen, wurden in Abb. 38 'synthetische' EDC's erzeugt, indem die berechnete partielle d-Zustandsdichte von Abb. 37 mit einer gaußförmigen Verbreiterungsfunktion (σ = 0.3 eV) gefaltet wurde. Für die einzelnen Kurven

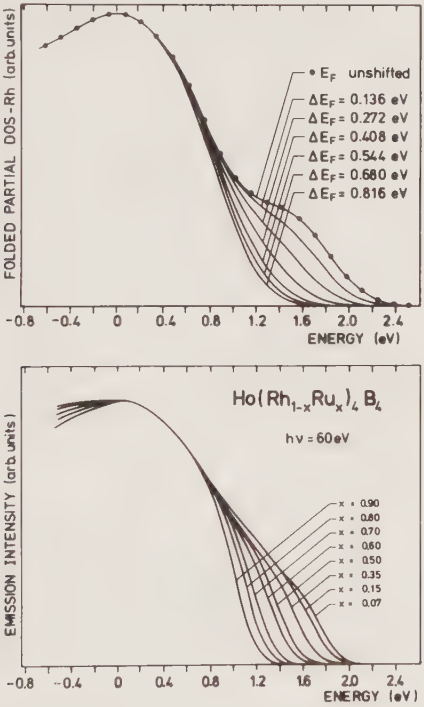


Abb. 38: Berechnete partielle d-Zustandsdichte von Rh in $HoRh_4B_4$, gefaltet mit einer gaußförmigen Verbreiterungsfunktion. E_F wurde bezüglich der Position in Abb. 37 sukzessive um ΔE_F verschoben. Zum Vergleich sind Spektren der Fermikanten von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ gezeigt.

wurde E_F um den angegebenen Wert ΔE_F verschoben. Da die Histogrammdarstellung von N(E) nur Werte in Einheiten von 0.01 Ry = 0.136 eV liefert, erfolgte die Verschiebung um Vielfache dieser Einheit. Zum Vergleich sind Spektren der Fermikanten von bct $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ dargestellt. Obwohl die experimentellen Strukturen weniger stark ausgeprägt erscheinen, ergibt sich in Abb. 38 eine sehr gute Übereinstimmung.

In früheren Auger- und Photoemissionsmessungen von Hamaker (1983b,c) an $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ wurde der T_c-Abfall bei x_{cr} einer Verbreiterung der d-Band Strukturen aufgrund einer stärkeren Hybridisierung mit B p-Zuständen zugeschrieben. Dies wurde aus der x-Abhängigkeit der HeI-Spektren in Abb. 33 geschlossen. Die Schlußfolgerung, daß dies zu einer Reduktion von $N(E_F)$ und damit T_c führen sollte, wurde allerdings auf der Grundlage allgemeiner Bandcharakteristiken gezogen, ohne dabei ein spezielles Augenmerk auf E_F bzw. $N(E_F)$ zu richten.

In Abb. 39 sind Spektren des gesamten Valenzbandbereiches für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ gezeigt. Der Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen wurde mit dem gleichen Untergrundabzugsverfahren wie in Abb. 29 eliminiert. Die Substitution von Rh durch Ru führt, wie man in Abb. 39 erkennt, nicht nur zu einer Verbreiterung der tieferliegenden d-Zustände und einem zunehmenden Überlapp mit B p-Zuständen, sondern auch zu einer ab x = 0.50 deutlich sichtbaren Ausschmierung im Bereich der B s_1- und s_2-Niveaus. Jedoch bleibt selbst für die Probe mit x = 0.90 die Struktur des d-Band Peaks bei E_B = 1.8 eV auf dieser Energieskala nahezu unverändert, im Gegensatz zu den Daten von Hamaker (vergl. Abb. 33), die einen stark zunehmenden Überlapp zwischen den Peaks bei E_B = 1.7 eV und 5.8 eV anzeigen. Für die Legierungsreihe $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ erhält man ein ähnliches Ergebnis.

Zusammenfassend lassen sich zwei gewichtige Argumente anführen, aufgrund derer die Verbreiterung der tieferliegenden d-Zustände als Erklärung des drastischen T_c-Abfalls bei x_{cr} für die Substitution Rh→Ru nicht folgerichtig erscheint. Einerseits zeigen sowohl Auger- wie Photoemissionsmessungen eine kontinuier-

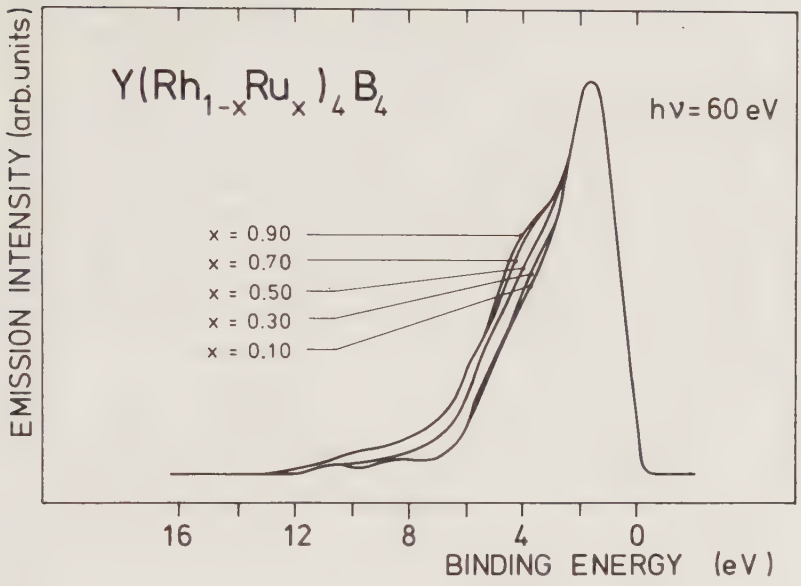


Abb. 39: Valenzbandspektren von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ für verschiedene Ru-Konzentrationen. Alle Spektren sind auf das Maximum der Übergangsmetall d-Band Emission ausgerichtet und normiert. Zur Übersichtlichkeit sind die Änderungen bei E_F (vergl. Abb. 36) nicht eingezeichnet.

liche Veränderung an, die keinen schlüssigen Hinweis auf eine abrupte T_c-Änderung liefern kann. Noch bedeutsamer ist jedoch die Tatsache, daß die Verbreiterungen monoton zunehmen, im Falle der nicht-magnetischen Verbindungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ für $x \geq 0.90$ Supraleitung aber wieder auftritt. Die in den Photoemissionsspektren von Abb. 36 beobachtete E_F-Verschiebung erscheint auf den ersten Blick ebenfalls kontinuierlich zu erfolgen. Ein Vergleich mit den Zustandsdichterechnungen zeigt aber, daß eine Verschiebung von E_F eine extrem nicht-lineare Variation von $N(E_F)$ und somit T_c zur Folge hat.

2. Die pseudoternären Systeme $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$

Bei der Substitution von Rh durch Ir erfolgt die Ersetzung quasi isoelektronisch, d.h. lokalisierte Rh 4d-Elektronen werden durch eine gleiche Anzahl stärker delokalisierter Ir 5d-Elektronen ausgetauscht. Die Bandstrukturrechnungen und XPS-Messungen von Smith (1974c) ergeben für Rh- und Ir-Metall eine in der Struktur sehr ähnliche Valenzbandzustandsdichte. Jedoch ist die energetische Breite des Valenzbandes von Ir um circa 38% größer als die von Rh, was auf einen stärkeren Überlapp der d-Zustände zurückgeführt werden kann.

Valenzbandspektren bei verschiedenen Photonenenergien hν für das pt System $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ mit x = 0.40 sind in Abb. 40 dargestellt. Der Vergleich mit Abb. 31 zeigt eine sehr große Ähnlichkeit zur bct Legierungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Übergangsmetall d-Zustände führen wiederum zu einem dominanten Peak bei $E_B \approx 2$ eV in den Spektren, der bei der Erhöhung der Photonenenergie eine bereits beschriebene Intensitätsvariation durchläuft. In den EDC's für $h\nu \geq 60$ eV ist deutlich B s_1- und s_2-Emission erkennbar (E_B = 8.4 und 11 eV), wobei die s_1-Zustände, verglichen mit dem System $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$, zu etwas höheren Bindungsenergien verschoben sind. Auch spiegeln sich die eingangs erwähnten, erhöhten d-Bandbreiten der Ir-haltigen Verbindungen in den Spektren wieder. Für hν = 60 eV läßt sich für $Y(Rh_{0.60}Ir_{0.40})_4B_4$ eine Breite des d-Bandes von etwa 6.5 eV, für $Y(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$ eine von etwa 6.0 eV (vergl. Abb. 31) abschätzen. Die Tatsache, daß bis auf diese geschilderten, geringen Unterschiede die gemessenen Spektren der beiden Systeme $Y(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ mit unterschiedlicher Kristallstruktur (pt und bct) ansonsten sehr ähnlich sind, ist eine experimentelle Bestätigung für die Annahme, daß die Modifikationen der Kristallstruktur der bct Phase gegenüber der pt Phase praktisch keine Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften haben. Dies rechtfertigt auch eine Analyse der Spektren auf der Basis der Zustandsdichterechnungen für die pt Verbindungen.

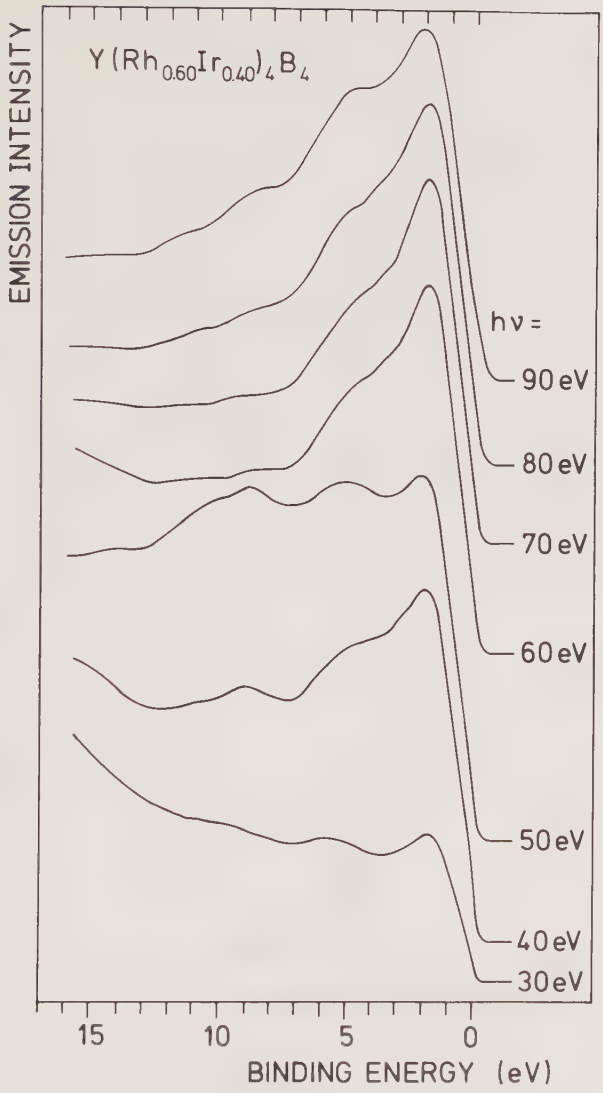


Abb. 40: Valenzbandspektren von $Y(Rh_{0.60}Ir_{0.40})_4B_4$.

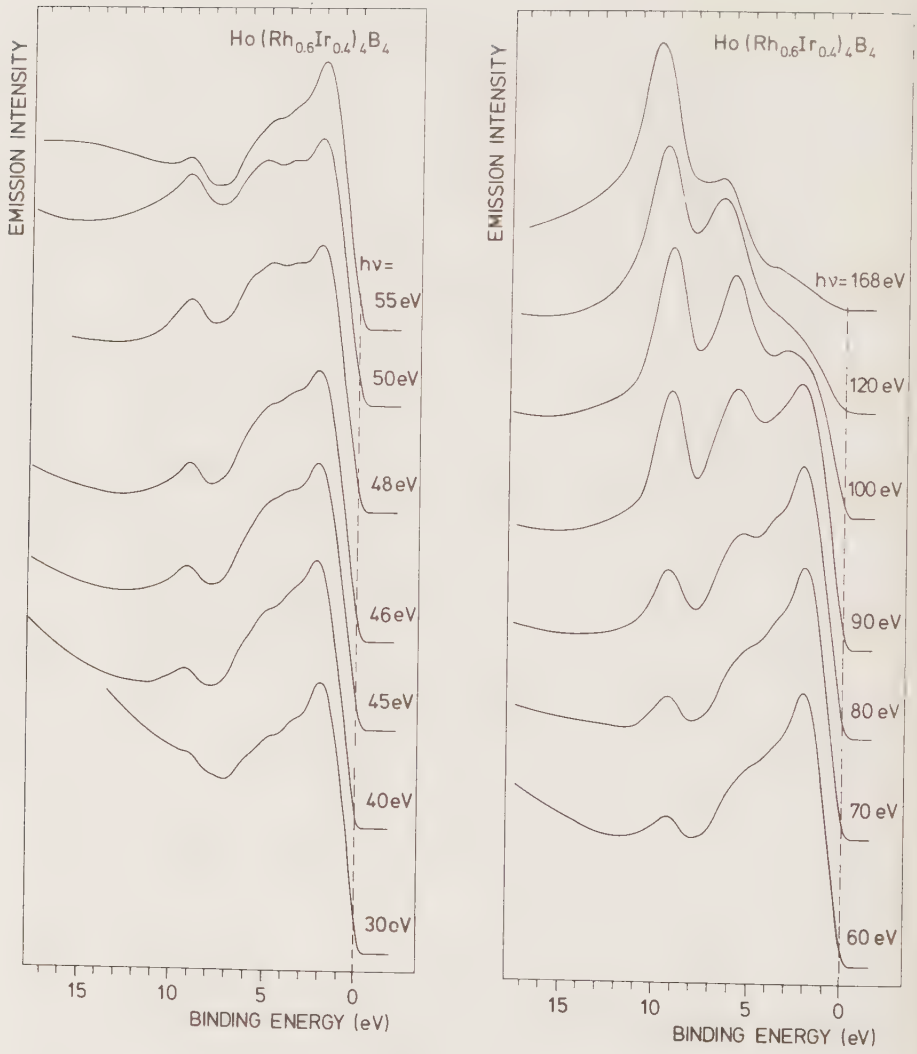


Abb. 41: Valenzbandspektren von $Ho(Rh_{0.60}Ir_{0.40})_4B_4$. Für $h\nu \geq 100$ eV wurde die Passenergie des Analysators erhöht, so daß die Auflösung 0.8 eV betrug.

In Abb. 41 sind Valenzbandspektren von pt $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie hν gezeigt. Bei diesen Messungen wurde u.a. auch versucht, das relative Minimum der d-Emission als Funktion von hν zu bestimmen; es liegt bei hν = 48 eV. In den Spektren zeigen sich bei E_B = 3 eV und 4.8 eV signifikante Strukturen, deren Position in vernünftiger Übereinstimmung mit Peaks der berechneten partiellen d-Zustandsdichte (E_B = 2.5 und 4.7 eV) liegen (vergl. Abb. 37). Der Bereich der B s- und p-Emission ist wiederum überdeckt von Ho 4f-Zuständen (E_B = 6 bzw. 9.2 eV), deren Intensität für hν = 168 eV resonanzartig überhöht ist. Die Anwesenheit der 4f-Peaks führt dazu, daß sich die d-Bandbreite nur schwer abschätzen läßt. Ein Vergleich von Abb. 34 mit Abb. 41 erlaubt dennoch den Schluß, daß die Breite des d-Bandes von $Ho(Rh_{0.60}Ir_{0.40})_4B_4$ größer ist als die von $Ho(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$. Es läßt sich sogar nachweisen, daß die Breite des d-Bandes direkt mit dem Ir-Gehalt skaliert. Das verdeutlicht Abb. 42, in der normierte Valenzbandspektren der Legie-

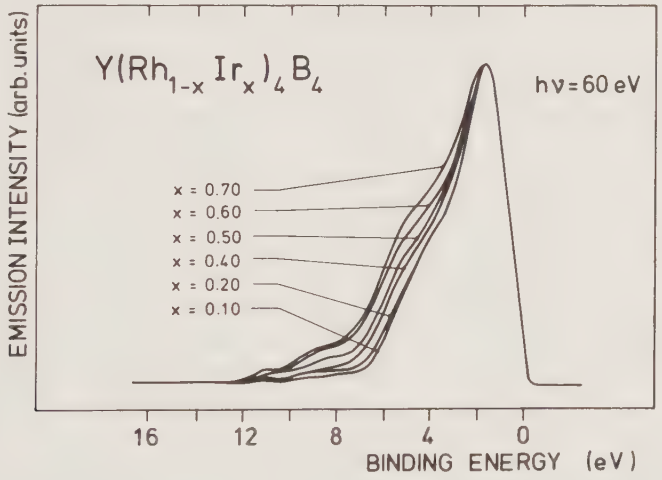


Abb. 42: Valenzbandspektren von $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ für verschiedene Ir-Konzentrationen.

rungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ als Funktion von x für eine Photonenenergie $h\nu$ = 60 eV gezeigt sind. Es wurde das gleiche Untergrundabzugsverfahren wie in Abb.29 und Abb. 39 angewandt. Alle Spektren sind auf das Maximum der Übergangsmetall d-Band Emission ausgerichtet. Man erkennt deutlich eine Verbreiterung des Valenzbandes, die mit der Ir-Konzentration zunimmt, und die, anders als bei der Substitution Rh→Ru, auch den Bereich des d-Band Peaks bei E_B = 1.8 eV erfaßt. Die gleiche Beobachtung macht man in der Verbindungsreihe $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$.

Ein äußerst wichtiger Punkt der Photoemissionsmessungen an den pseudoternären Systemen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ war wiederum die Untersuchung der elektronischen Struktur an der Fermikante. Wenn die für $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ entwickelte Vorstellung einer E_F-Verschiebung aufgrund einer stöchiometriebedingten Verminderung der d-Elektronenzahl richig ist, kann im Fall der quasi isoelektronischen Substitution Rh→Ir solch ein Prozeß von vorne herein ausgeschlossen werden. Abb. 43 bestätigt dies. Gezeigt sind Spektren der Fermikanten von pt $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ und pt $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$, normiert und ausgerichtet auf das Maximum der d-Band Emission. Wie schon im Falle der Substitutionsreihen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ erscheint auf der hochenergetischen Seite des d-Band Peaks eine Schulter, die nach den Zustandsdichterechnungen von Jarlborg (1977) dem experimentell verbreiterten Peak bei E_F in der DOS zuzuordnen ist. Dabei sind die EDC's der pt Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ und die der Rh-reichen bct Verbindungen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ im Bereich der Fermikante nahezu deckungsgleich. Das bedeutet, daß auch die Feinstruktur der elektronischen Zustandsdichte nahe E_F für beide Kristallstrukturen sehr ähnlich ist, was sich nicht zuletzt auch darin äußert, daß für ein gegebenes R-Atom bei kleinen x-Werten ($x \approx 0.10$) die supraleitenden kritischen Temperaturen für T = Ru und T = Ir bis auf etwa 0.5 K übereinstimmen (vergl. Abschnitt E.3).

Deutliche Unterschiede zeigt jedoch die x-Abhängigkeit der Fermikantenspektren. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 43 nur die Spektren für einige x-Werte dargestellt. Man erkennt, daß keine Verschiebung von E_F nach links erfolgt. Hingegen wird eine zuneh-

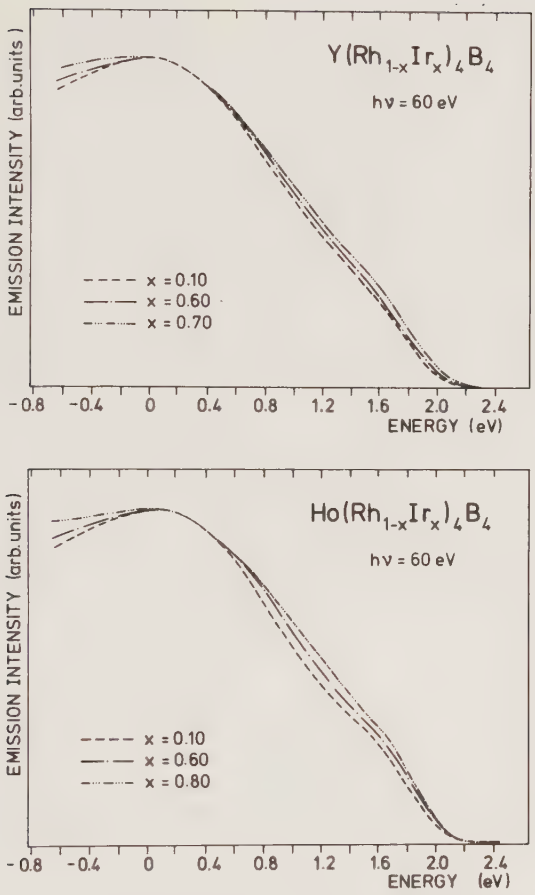


Abb. 43: Photoelektronenspektren der Fermikanten von $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ und $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ bei hν = 60 eV.

mende Verbreiterung der Stukturen beobachtet, die dazu führt, daß das Tal zwischen den Peaks in der DOS (vergl Abb. 37) aufgefüllt wird. Dies geschieht sowohl für nicht-magnetisches Y wie auch magnetisches Ho auf dem R-Platz, wobei der Effekt für R = Ho etwas stärker ausgeprägt erscheint.

Die Photoemissionsmessungen an den Verbindungsreihen der Zusammensetzung $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ sind ein sehr starker Hinweis darauf, daß ein grundsätzlich anderer Mechanismus als der in den pseudoternären Systemen mit Rh→Ru für die T_c-Absenkung bei x_{cr} verantwortlich ist. Nicht eine stöchiometrieabhängige Verschiebung von E_F scheint ursächlich zu sein, sondern eine Verbreiterung der Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte. Die T_c-absenkende Wirkung eines solchen Effekts wurde ausführlich von Müller (1980) bei der Erklärung des Bestrahlungsverhaltens von A15-Verbindungen untersucht. Die Ursache für die Verschmierung der elektronischen Zustandsdichte war hierbei allerdings eine Lebensdauerverbreiterung aufgrund der durch die Bestrahlung eingebrachten Defekte und nicht, wie im Falle der pseudoternären Verbindungen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ anzunehmen ist, ein zunehmender Überlapp der d-Zustände bei der Substitution von Rh. Wenngleich eine T_c-Absenkung im Zuge einer Verbreiterung der DOS-Stukturen erwartet werden kann, ist zunächst nicht klar, wie sie zu dem beobachteten $T_c(x)$-Verhalten führt. Kapitel G.2 versucht, hierauf eine Antwort zu geben.

3.Die binären Verbindungen $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$

Ziel dieser Experimente, wie auch derjenigen im folgenden Abschnitt, war es, aus einer Messung der binären Verbindungen der Konstituenden Hinweise für die Identifizierung der Beiträge zur gemessenen elektronischen Zustandsdichte zu erhalten, was gerade bei vierkomponentigen Substanzen ein sehr schwieriges Problem darstellt. Mit diesen beiden Proben sollte die unterschiedliche Übergangsmetall-Übergangsmetall Bindung untersucht werden, wie sie in den pseudoternären Systemen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ bei der Substitution Rh→Ru für Rh-reiche und Ru-reiche Verbindungen auftritt.

Wie schon erwähnt können lediglich tendenzielle Hinweise erwartet werden, nicht zuletzt wegen der nicht vergleichbaren Kristallstruktur. Nach Moffat (1978) kristallisiert Ru in der hcp (hexagonal-closed-packed) und Rh in der fcc (face-centered-cubic) Struktur. Bei der Herstellung binärer Legierungen sind je-

weils etwas mehr als 20% der einen Komponente in der anderen löslich. Darüber tritt Entmischung auf. Die Proben wurden durch Lichtbogenschmelzen hergestellt.

In Abb. 45 a) und b) sind jeweils eine Serie von EDC's für $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ bei verschiedenen Photonenenergien $h\nu$ gezeigt. In den Spektren von $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ bei $h\nu$ = 40 eV bzw. 60 eV erkennt man einen Peak unmittelbar an der Fermikante (E_B = 0.5 eV), sowie zwei weitere bei E_B = 2.5 und 5 eV. Die Intensitätsvariation des d-Band Peaks an der Fermikante mit der Photonenenergie verläuft wie die des E_B = 1.8 eV Peaks in den EDC's der pseudoternären Boriden (vergl. Abschnitt F.1 und F.2), so daß geschlossen werden kann, daß es sich um die gleichen elektronischen Zustände handelt. Der Grund für die deutlichen Unterschiede in den Bindungsenergien der Niveaus (ΔE_B = 1.3 eV) in den pseudoternären Boriden und den binären Legierungen wird klar, wenn man die Spektren der Fermikanten vergleicht. Sie sind in Abb. 44 gezeigt. Für beide Verbindungen liegt E_F in einem steilen Abfall des 4d-Bandes, dessen Breite von der experimentellen

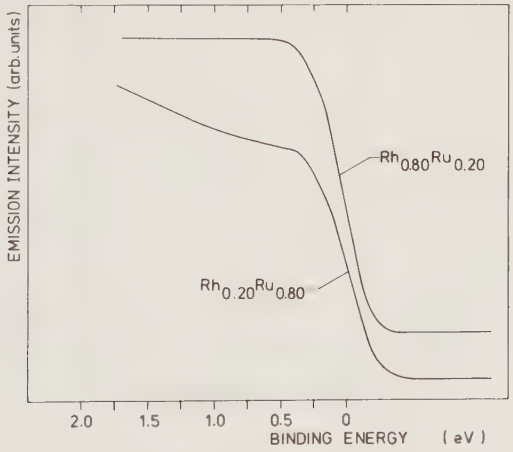


Abb. 44: Photoelektronenspektren der Fermikanten von $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ bei $h\nu$ = 60 eV.

a)

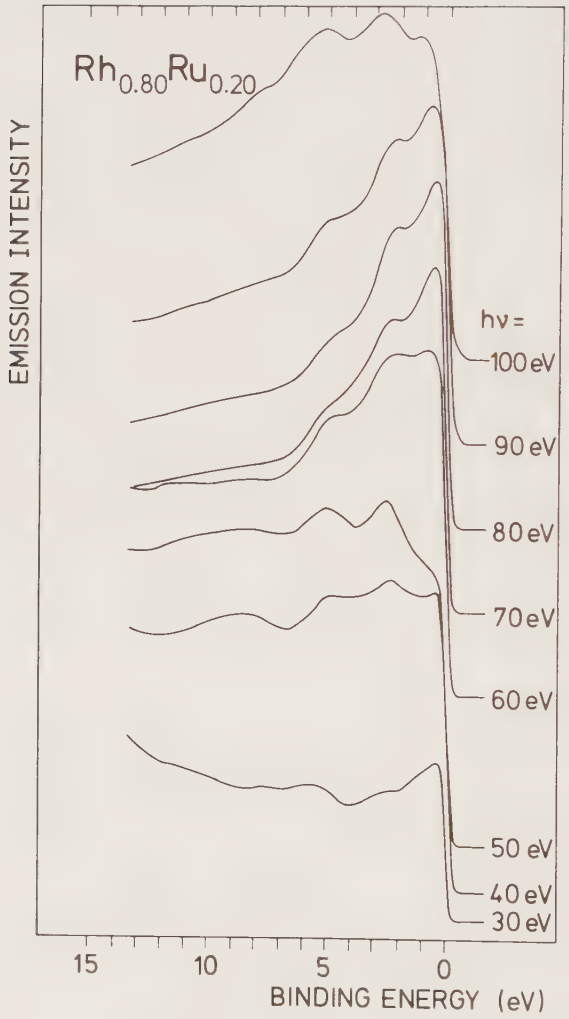
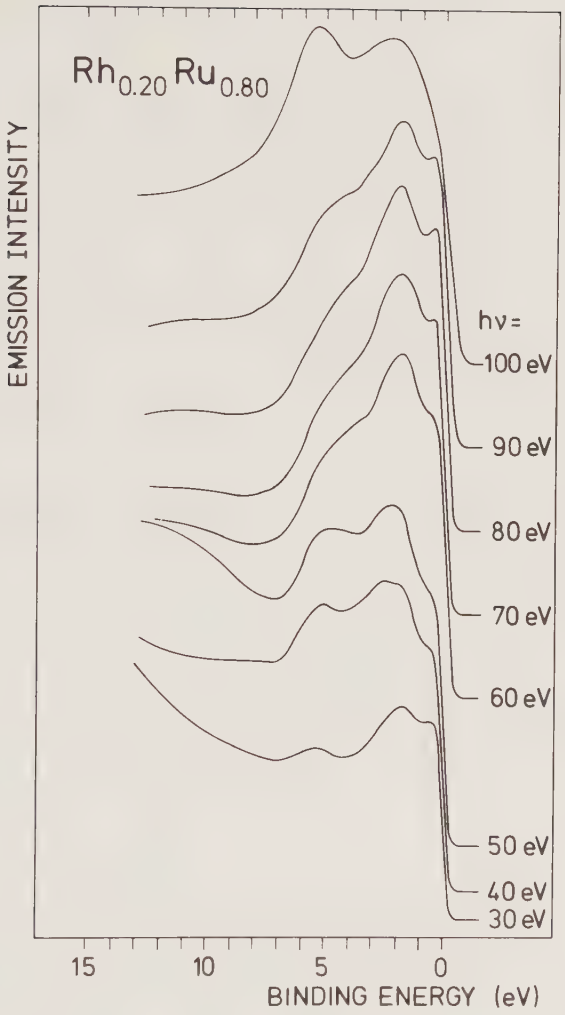


Abb. 45: Valenzbandspektren von $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ (a) und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ (b) bei verschiedenen Anregungsenergien.

b)


Rh0.20 Ru0.80
EMISSION INTENSITY
hν=
100 eV
90 eV
80 eV
70 eV
60 eV
50 eV
40 eV
30 eV
15
10
5
0
BINDING ENERGY (eV)

Auflösung bestimmt wird. Oberhalb des d-Band Maximums treten keine weiteren Strukturen auf. Eine Schulter, wie sie in den pseudoternären Boriden beobachtet wird, fehlt. Aufgrund des tieferliegenden Ferminiveaus in den binären Legierungen sind daher die gemessenen, aufs Ferminiveau bezogenen Bindungsenergien der singulären Punkte in der d-Zustandsdichte um etwa 1.3 eV kleiner als die in den pseudoternären Boriden bestimmten.

Der Vergleich der Spektren nahe der Fermienergie eröffnet auch eine weitere wichtige Konsequenz. Die Tatsache, daß E_F in einem schmalen Peak der DOS oberhalb der Hauptstruktur liegt, und der, wie die Messungen an $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ zeigen, eine so große Bedeutung für die supraleitenden Eigenschaften besitzt, ist ein spezielles Charakteristikum der pt und bct ternären und pseudoternären Boridverbindungen, das nicht allein in der d-Band Struktur der beteiligten Übergangsmetalle begründet ist.

Die Ru-reiche binäre Verbindung $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ (Abb. 45 b)) liefert, was die Peakpositionen anbelangt, ein sehr ähnliches Spektrum wie $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$. Die relative Intensität der Strukur an der Fermikante (E_B = 0.5 eV) ist deutlich geringer; dominant bei Photonenenergien $h\nu \leq 90$ eV ist ein breiter Peak um E_B = 2eV. Für $h\nu$ = 100 eV wird ein Peak bei E_B = 5.5 eV signifikant, der bei kleineren Photonenenergien lediglich als Schulter in Erscheinung tritt. Das Anwachsen des Peaks bei E_B = 2eV in der Ru-reichen Verbindung könnte ein Hinweis darauf sein, daß die in den pseudoternären Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ beobachtete Verbreiterung des unteren Teils des Valenzbandes mit x (vergl. Abb. 39) nicht allein auf Hybridisierungseffekte der Übergangsmetall d- mit B p-Zuständen /Hamaker (1983b,c)/ zurückzuführen ist. Berücksichtigt man die empirische Bindungsenergiekorrektur beim Übergang von den binären zu den pseudoternären Verbindungen, so kann diese auch durch eine mit x zunehmende Emission aus Ru d-Zuständen im Bindungsenergiebereich 3.5-5.5 eV erklärt werden.

4.Die binären Verbindungen RhB, RuB und IrB

Ein wichtiger Baustein für die pt und bct Struktur der pseudoternären Boride sind die Übergangsmetall-Bor Tetraeder T_4B_4 (vergl. Kapitel B.1), so daß es neben der Messung der binären Übergangsmetall-Legierungen auch sinnvoll erschien, die binären Übergangsmetall-Boride RhB, RuB und IrB zu untersuchen. Hierbei gilt die gleiche Einschränkung wie schon im vorherigen Abschnitt. Aufgrund der nicht vergleichbaren Kristallstruktur, RhB ist z.B. hexagonal und RuB kubisch /Shelton (1985)/, sind die Ergebnisse nicht direkt übertragbar, können aber möglicherweise dennoch zum Verständnis der unterschiedlichen Übergangsmetall-Bor Bindung beitragen.

Ein Ziel war, die B 2s-Zustände in diesen Verbindungen zu untersuchen. Hierfür wurden Serien von EDC's des Valenzbandbereichs für verschiedene Anregungsenergien aufgenommen, die in den Abb. 46 - 48 gezeigt sind. In allen drei Verbindungen findet man, besonders bei niedrigen Photonenenergien $h\nu \leq 60$ eV, im Bindungsenergiebereich der B s_1- und s_2-Emission von $Y(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$ (vergleiche Abb. 29) schwache Peaks. Die Werte der Bindungsenergien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wegen der geringen Intensität

Peak	s_1	s_2
RhB	8.6	10.9
RuB	8.6	10.8
IrB	8.8	10.8
$Y(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$	8.4	10.6

Tabelle 1: Bindungsenergien in eV der Valenzbandstrukturen s_1 und s_2 in RhB, RuB, IrB und $Y(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$.

und dem teilweisen Überlapp mit anderen Zuständen sind die Energiewerte nur auf etwa 0.2 eV genau bestimmbar. Die Daten liegen im Rahmen dieser Genauigkeit sehr nahe beieinander, was bei der

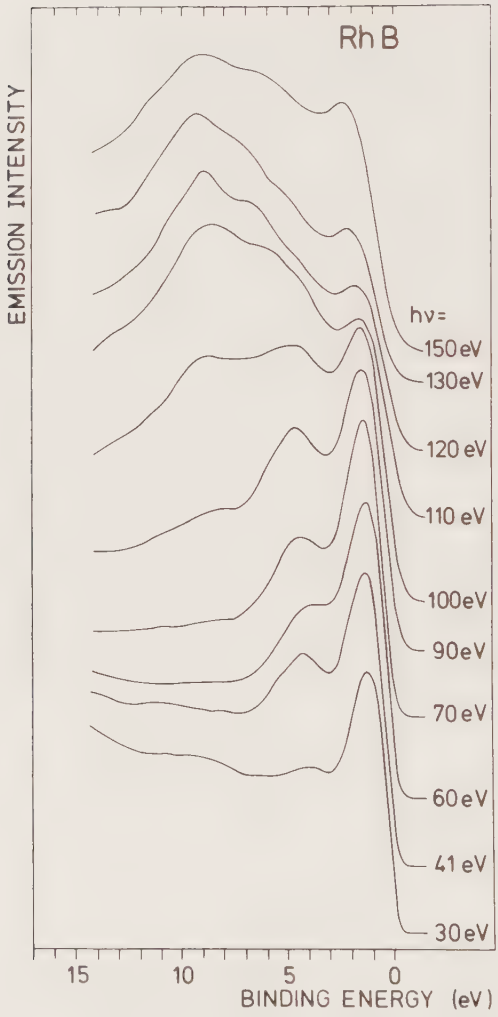


Abb. 46: Valenzbandspektren von RhB. Für die Spektren mit hν≥ 100 eV wurde die Passenergie des Analysators erhöht, so daß die experimentelle Gesamtauflösung 0.8 eV betrug.

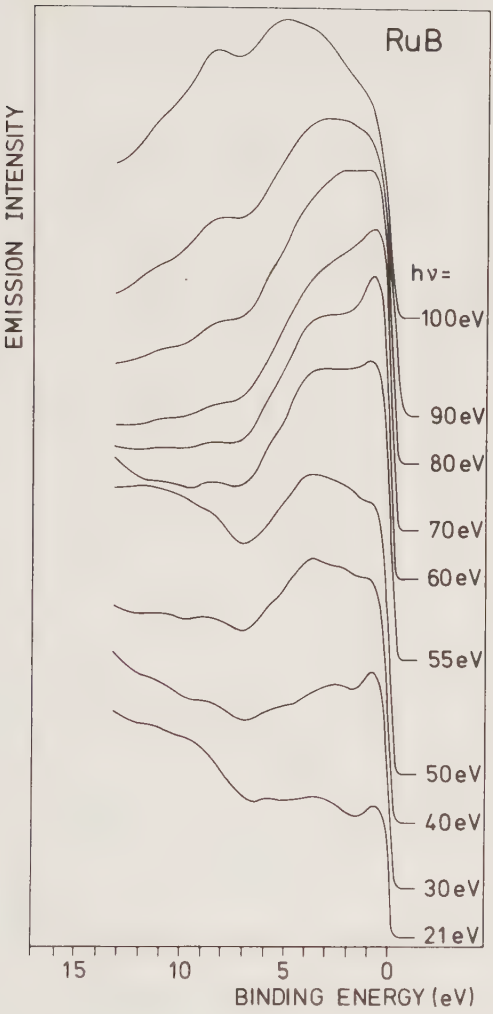


Abb. 47: Valenzbandspektren von RuB.

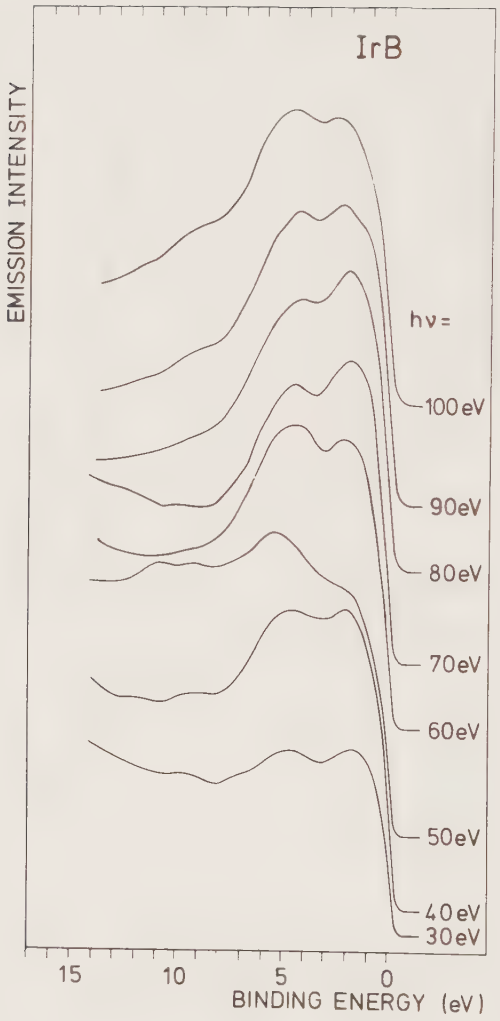


Abb. 48: Valenzbandspektren von IrB.

in den EDC's sichtbaren, unterschiedlichen Übergangsmetall d-Band Zustandsdichte als ein deutlicher Hinweis darauf gesehen werden kann, daß es sich bei diesen Peaks um die gleichen Bor s-Zustände handelt.

Die Spektren der Fermikanten der untersuchten binären Boride sind in Abb. 49 gezeigt. Wegen der unterschiedlichen Struktur des Valenzbandes erfolgte die Ausrichtung in dieser Darstellung

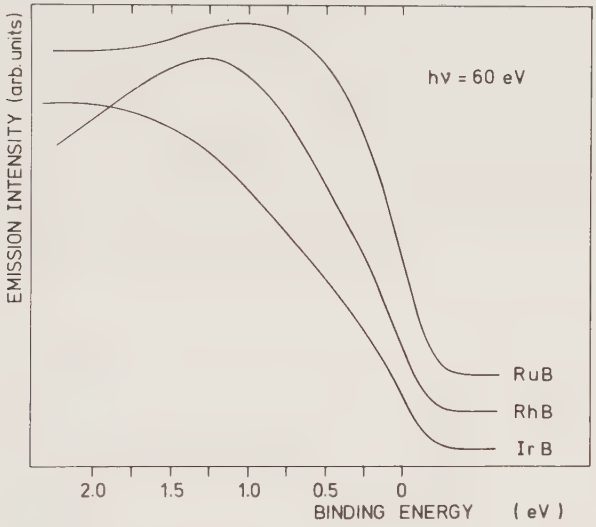


Abb. 49: Photoelektronenspektren der Fermikanten von RhB, RuB und IrB bei $h\nu = 60$ eV.

aufs Ferminiveau und nicht, wie bei den Fermikantenspektren der pseudoternären Boride, auf das Maximum der d-Band Emission. Anders als bei den binären Übergangsmetall-Legierungen $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ (vergl. Abb. 44) erweist sich der Abfall in den EDC's als wesentlich flacher. Da in Abb. 49 die experimentelle Auflösung $\Delta E \cdot 0.35$ eV beträgt, die Breite des Abfalls aber in der Größenordnung 1 eV liegt, muß geschlossen werden, daß in den binären Boriden oberhalb des d-Band Maximums besetzte elektroni-

sche Zustände liegen, die dazu führen, daß das Ferminiveau aus diesem Maximum herausgeschoben wird. In der Reihenfolge RhB→RuB →IrB nimmt die Größe des Effekts zu, was bei der Ausrichtung der Spektren aufs Ferminiveau darin zum Ausdruck kommt, daß die Bindungsenergie des d-Band Maximums von E_B = 1 eV auf 1.25 eV und schließlich auf 2 eV zunimmt. Beim Vergleich von RhB mit RuB kann dies wegen des zusätzlichen d-Elektrons von Rh verstanden werden. Im Spektrum des zu RhB quasi isoelektronischen IrB hingegen kommt die stärkere Delokalisierung und damit größere Bandbreite der 5d-Elektronen von Ir gegenüber den 4d-Zuständen von Rh zum Ausdruck.

Zusammengefaßt mit den Ergebnissen für $Rh_{0.80}Ru_{0.20}$ und auch $Rh_{0.20}Ru_{0.80}$ läßt sich daraus folgern, daß die Übergangsmetall-Bor Bindung für das Auftreten des für die Supraleitung in den pseudoternären Boriden so entscheidenden Peaks in der DOS bei E_F von maßgeblicher Bedeutung ist.

G.Erklärung des $T_c(x)$-Verhaltens

In diesem Kapitel soll versucht werden, ausgehend von den in der Photoemission beobachteten Änderungen der elektronischen Struktur, eine Erklärung für die supraleitenden Phasendiagramme $T_c(x)$ der pseudoternären Boride $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ zu finden. Im Falle der Substitution Rh→Ru war dies eine Verschiebung der Fermienergie zu niedrigeren Energien, während die Ersetzung von Rh durch Ir zu einer Verbreiterung der Strukturen sowie einer Zunahme der d-Bandbreite nahe E_F führte. Die Analyse erfolgte in beiden Fällen auf der Basis der McMillan Theorie für stark koppelnde Supraleiter, die gemäß den Argumenten in Abschnitt B.4 anwendbar ist. Weiterhin werden Resultate ergänzender Messungen angeführt, welche die dargelegten Vorstellungen unterstützen. Der experimentelle Befund, daß im Bereich des T_c-Abfalls bei x_{cr} die Übergangsbreiten des supraleitenden Phasenübergangs stark zunehmen, ist abschließend Gegenstand einer statistischen Betrachtung.

1.Modell für die Substitution Rh→Ru

Eine Substitution von Rh durch das im Periodensystem unmittelbar links daneben stehende Ru reduziert die Gesamtzahl der d-Elektronen in der Verbindung. In einem 'rigid-band'-Modell ist das der zugrundeliegende Mechanismus für die in den Photoemissionsmessungen beobachtete E_F-Verschiebung zu niedrigen Energien. Gemäß den Zustandsdichterechnungen in Abb. 10 hat dies einschneidende Konsequenzen für die x-Abhängigkeit von $N(E_F)$. Für kleine x-Werte ($x<x_{cr}$) bleibt $N(E_F)$ nahezu unverändert, so daß ein praktisch konstantes T_c zu erwarten ist,und wie es sich auch in den Phasendiagrammen der Verbindungsreihen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ wiederfindet. Aus der Integration der partiellen d-Zustandsdichte folgt, daß E_F für $x>0.40$ den Bereich geringer Zustandsdichte erreicht. Der daraus resultierende Abfall von $N(E_F)$ erklärt die drastische T_c-Reduzierung bei $x = x_{cr}$. Eine weitere Verschiebung von E_F sollte E_F wieder in einen Bereich höherer Zustandsdichte bringen.

Wie schon in den Kapiteln B.2,3 erwähnt, werden auch tatsächlich die nicht-magnetischen Verbindungen mit R = Lu,Y wieder supraleitend für x-Werte nahe 1. In den bisher untersuchten magnetischen Boriden hingegen wird in diesem Konzentrationsbereich ferromagnetische Ordnung beobachtet, was eine mögliche Supraleitung unterdrücken kann.

Ausgehend von dieser qualitativen Beschreibung war ein nächster Schritt die Berechnung des $T_c(x)$-Verhaltens auf der Grundlage der theoretischen Zustandsdichtedaten. Für eine Beschreibung der Auswirkungen einer Substitution von Rh durch Ru auf die Bandstruktur sind zwei extreme Mechanismen denkbar. Der eine geht von der Annahme aus, daß die Reduktion der d-Elektronen nur Besetzungsänderungen der partiellen d-Zustände bewirkt. Dies hat zur Folge, daß das d-Band relativ zu den s- und p-Bändern verschoben wird, um ein einheitliches Ferminiveau einzustellen. Eine andere Möglichkeit wäre, daß entleerte d-Zustände von s- und p-Elektronen aufgefüllt werden, was bedeutet, daß die Verschiebung letztlich in der totalen Zustandsdichte erfolgt. Es ist zu erwarten, daß das tatsächliche Verhalten zwischen den zwei Extrema liegt, wobei zunächst nicht klar ist, durch welches von beiden es besser beschrieben wird. Die Berechnungen wurden daher für beide Möglichkeiten durchgeführt. Insgesamt war die Übereinstimmung mit den experimentellen $T_c(x)$-Werten, besonders für x nahe 1, bei Verwendung der totalen Zustandsdichte besser, so daß diese Ergebnisse dargestellt werden sollen.

Da die Energieauflösung (ΔE = 0.136 eV) der Histogrammdarstellung der berechneten Zustandsdichten verglichen zur erwarteten E_F-Verschiebung (ΔE_F<1 eV) sehr schlecht ist, wurde, um die Rechnungen auf einer feineren x-Skala durchführen zu können, eine Überlagerung von drei Gauß-Peaks an das N(E)-Histogramm angepaßt. Dies ist in Abb. 50 gezeigt. Durch Integration der gefitteten totalen DOS ergab sich dann zu einem vorgegebenen $N(E_F)$ das zugehörige x.

T_c wurde mit Hilfe der McMillan Gleichung /McMillan (1968)/ berechnet. Danach gilt

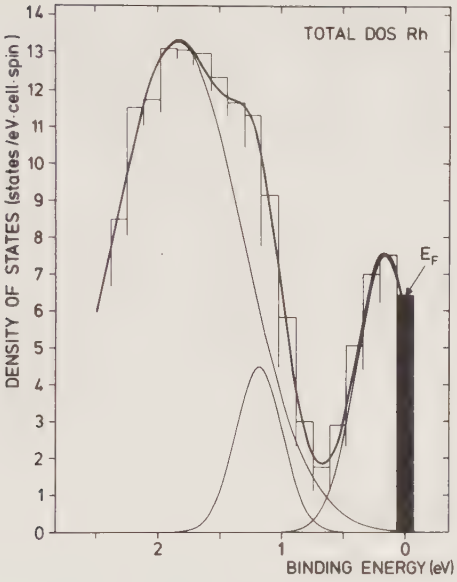


Abb. 50: Approximation der berechneten totalen Zustandsdichte N(E) /Freeman (1982)/ durch eine Überlagerung mit drei Gauß-Funktionen.

$$k_B T_c = \frac{\hbar\langle\omega\rangle}{1.2} \exp\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\} \qquad (G.1)$$

Hierin bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante, $\hbar\langle\omega\rangle$ die mittlere Phononenenergie, λ den Elektron-Phonon Kopplungsparameter und μ^* den Coulomb-Pseudopotential Parameter. Für den Kopplungsparameter λ gilt

$$\lambda = \frac{N(E_F)\cdot\langle I^2\rangle}{M\langle\omega^2\rangle} \qquad (G.2)$$

wobei $N(E_F)$ die Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante,

$\langle I^2 \rangle$ das über die Fermifläche gemittelte Quadrat des Matrixelements der Elektron-Phonon Wechselwirkung und $M\langle\omega^2\rangle$ ein Maß für die Steifigkeit des Gitters ist. Da für die Rechnung nur die Einflüsse der Änderungen der elektronischen Zustandsdichte betrachtet werden sollen, die phononischen Eigenschaften also als konstant angenommen werden, ist

$$\lambda \sim N(E_F) \qquad (G.3)$$

Weiterhin wurden die berechneten $T_c(x)$-Werte auf den experimentellen T_c-Wert der Verbindungen $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ mit x = 0.10 normiert. Aus Messungen der spezifischen Wärme von $Y_{1-x}Gd_xRh_4B_4$ /Adrian (1982)/ läßt sich ein Startwert für λ für die Rh-reichen Proben (x = 0.10) von 0.62 ableiten. Für den Coulomb-Pseudopotential Parameter wurde ein für diese Verbindungen typischer Wert von $\mu^* = 0.11$ verwendet. Damit kann bei bekannten $T_c(x=0.10)$-Werten (R = Y: T_c = 9.31 K; R = Ho: T_c = 6.37 K) für beide Legierungssysteme die mittlere Phononenenergie $\hbar\langle\omega\rangle$ bestimmt werden.

Die berechneten, normierten Übergangstemperaturen sind in Abb. 51 aufgetragen. Zum Vergleich sind die ebenfalls normierten, experimentellen T_c-Werte für die pseudoternären Verbindungsreihen $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ gezeigt. Man erkennt, besonders für die Verbindungen mit R = Y, eine sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten Kurve. Geringfügige Unterschiede für kleine x-Werte sind wohl in erster Linie auf die starke Krümmung des Gauß-Fits im Bereich der ersten beiden Histogrammbalken (vergl. Abb. 50) zurückzuführen. Das Wiederauftreten der Supraleitung in den nicht-magnetischen Verbindungen für $x \geq 0.90$ wird richtig wiedergegeben, wenngleich der Anstieg in $T_c(x)$ etwas überschätzt wird. Auch die quantitative gute Übereinstimmung mit den gemessenen kritischen Konzentrationen ist augenfällig, jedoch ist der T_c-Abfall für $x > x_{cr}$ im Falle R = Ho stärker ausgeprägt, als ihn die Rechnung vorhersagt.

Die nicht nur qualitative sondern auch quantitative gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist ein überzeugendes

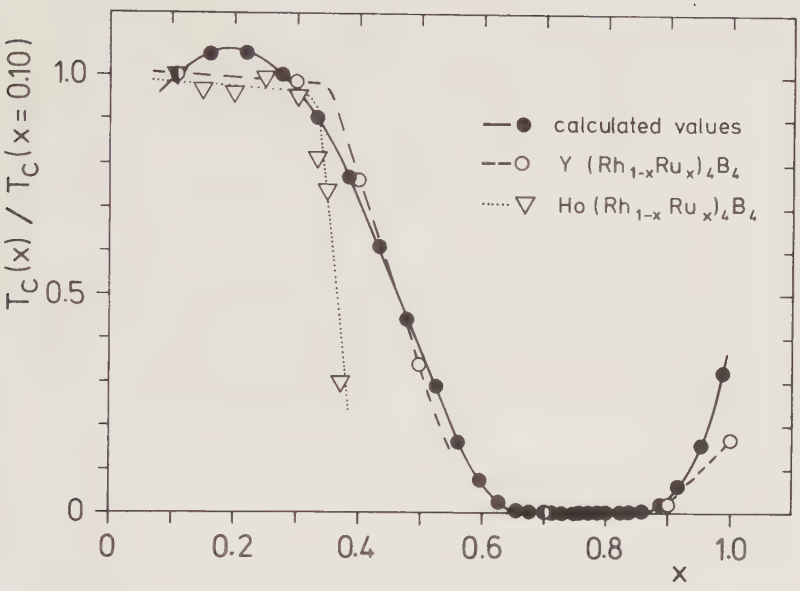


Abb. 51: Berechnete, normierte supraleitende Übergangstemperaturen $T_c(x)/T_c(x=0.10)$ sowie normierte experimentelle T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$.

Argument für das eingangs skizzierte Modell zur Erklärung des T_c-Verlaufs bei der Substitution Rh→Ru. Im folgenden soll noch kurz auf einige ergänzende Experimente eingegangen werden, welche die Vorstellungen unterstützen.

Wenn eine Substitution von Rh durch Ru zu einer Verschiebung von E_F zu niedrigeren Energien aus dem Peak der DOS heraus führt, dann sollte eine Ersetzung von Rh durch Pd (im Periodensystem rechts von Rh) den entgegengesetzten Effekt bewirken. Experimente in der Gruppe haben gezeigt, daß die pseudoternären bct Verbindungen $Y(Rh_{1-x}Pd_x)_4B_4$ nur bis etwa x = 0.20 stabil sind. Kleine Pd-Mengen können jedoch eingebaut werden. Es wurde deshalb die bct Verbindung $Y(Rh_{0.40}Ru_{0.50}Pd_{0.10})_4B_4$ synthetisiert, die iso-

elektronisch zu $Y(Rh_{0.60}Ru_{0.40})_4B_4$ (T_c = 7.13 K) ist. Das durch Messung der ac-Suszeptibilität bestimmte T_c der Probe lag bei 5.82 K, somit deutlich oberhalb vom Werte für $Y(Rh_{0.50}Ru_{0.50})_4B_4$ (T_c = 3.16 K) und dem extrapolierten Wert für $Y(Rh_{0.40}Ru_{0.60})_4B_4$ nahe 0 K. Wenngleich die Übergangstemperatur der pseudoternären Verbindung mit x = 0.40 nicht ganz erreicht wurde, ist der T_c-Anstieg verglichen zur x = 0.50 Probe trotz weiterer Rh-Reduktion ein Hinweis darauf, daß die E_F-Verschiebung teilweise wieder rückgängig gemacht wurde.

Ein weiterer Test besteht in der direkten Messung der elektronischen Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermikante durch Bestimmung der spezifischen Wärme c_p bei tiefen Temperaturen. Im normalleitenden Zustand gilt in der Debye'schen Näherung /Gmelin (1979)/

$$c_p = \gamma T + \frac{\beta}{\Theta_D^3} T^3 \qquad (G.4)$$

Hierbei bezeichnet γ den Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme und Θ_D die Debye-Temperatur. Der Werte der Konstanten β beträgt 1944.6 mJ K^{-1} Mol^{-1}. Der Koeffizient γ setzt sich zusammen aus

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N^*(E_F) \qquad (G.5)$$

wobei $N^*(E_F) = (1+\lambda)\ N(E_F)$ die sog. 'angezogene' Zustandsdichte und $N(E_F)$ die Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante beschreibt /Adrian (1982)/. λ ist wiederum der Kopplungsparameter der Elektron-Phonon Wechselwirkung (vergl. Gleichung G.2,3).

Gleichung G.4 erweist sich in der Praxis für Temperaturen $T<1/50 \cdot \Theta_D$ als eine gute Näherung für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Die Auftragung c_p/T über T^2 liefert folglich in diesem Temperaturbereich eine Gerade, aus derem extrapolierten Achsenabschnitt bei T = 0 K sich der Wert γ und mit Gleichung G.5 $N(E_F)$ ergibt. Die Debye-Temperatur für pseudoternäre Boride liegt in der Größenordnung 500 K, so daß eine lineare Ex-

trapolation bis etwa 10 K möglich ist.

Mit der Annahme von Gleichung G.3 und Gleichung G.5 kann bei Normierung auf die Probe mit x = 0.10 das Verhältnis $\gamma(x)/\gamma(0.10)$ folgendermaßen geschrieben werden

$$\frac{\gamma(x)}{\gamma(0.10)} = \frac{[1+\lambda(x)]\,N(E_F,x)}{[1+\lambda(0.10)]\,N(E_F,0.10)} = \frac{1}{1.62}(y+0.62y^2) \qquad (G.6)$$

mit $y = N(E_F,x)/N(E_F,0.10)$. Der Wert y ergibt sich aus der Integration der berechneten Zustandsdichte. Die bei Verwendung des Gauß-Fits von Abb. 50 hieraus mit Hilfe von Gleichung G.6 berechnete Kurve ist als durchgezogene Linie in Abb. 52 dargestellt.

Die c_p-Messungen wurden mit einem adiabatischen Tieftemperaturkalorimeter am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. Apparatur und Meßverfahren sind ausführlich von Gmelin (1979,1981) beschrieben worden. Da in magnetischen Substanzen neben den in Gleichung G.4 aufgeführten Beiträgen zur spezifischen Wärme noch weitere, magnetische Anteile hinzukommen, die eine lineare Extrapolation von γ für $T \to 0$ nicht gestatten, wurden die Messungen an den nicht-magnetischen pseudoternären Verbindungen $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ vorgenommen. Die so bestimmten, wiederum auf die x = 0.10 Probe normierten $\gamma(x)$-Werte /Gmelin (1985)/ sind ebenfalls in Abb. 52 eingezeichnet. Die verhältnismäßig großen Fehlerbalken für diese Daten erklären sich aus der Tatsache, daß trotz relativ großer Probenmassen um 0.5 g der Anteil der Proben an der Gesamtwärmekapazität bei dem zur Verfügung stehenden Tieftemperaturkalorimeter nur zwischen 10% und 20% lag. Die normalen Schwankungen in den c_p-Daten von 1-2% führen folglich bei der Rückrechnung auf die molaren Wärmen der Boridverbindungen zu Streuungen zwischen 10-20%.

Daraufhin wurde in der Gruppe von Blasche (1985) damit begonnen, die Messungen an den gleichen Proben mit einem Mikrokalorimeter (Probenanteil an der gesamten spezifischen Wärme des Kalorimeters: 30-70%) zu wiederholen. Die bis dato gefundenen Ergebnisse finden sich ebenso in Abb. 52.

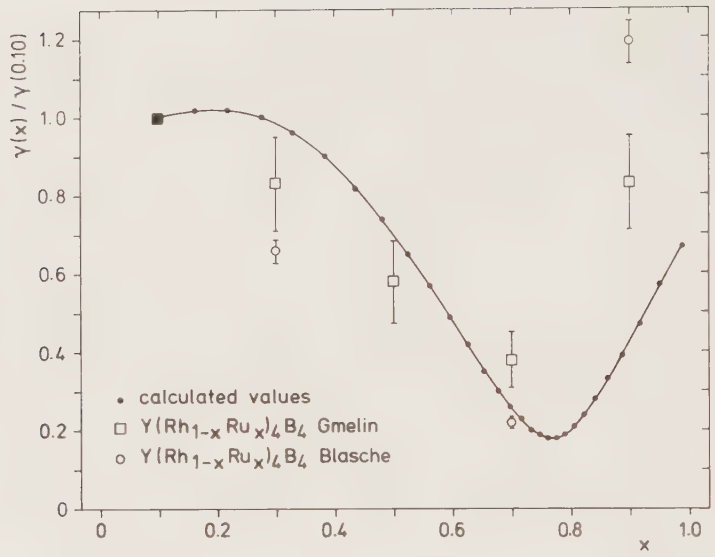


Abb. 52: Berechnetes Verhältnis der Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme $\gamma(x)/\ \gamma(0.10)$ (durchgezogene Linie) und Vergleich mit den Messungen von Gmelin (1985) und Blasche (1985) an $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$.

Die experimentellen $\gamma(x)$-Werte folgen in der Tendenz dem durch die theoretische Kurve vorhergesagten Verlauf. Bemerkenswert jedoch ist die deutliche Abweichung für die Probe mit x = 0.90. Beide Messungen liefern ein γ in der Größe der x = 0.10 Probe mit einem T_c von 9.31 K, obwohl $Y(Rh_{0.10}Ru_{0.90})_4B_4$ in der ac-Suszeptibilität einen supraleitenden Phasenübergang erst bei 140 mK anzeigt. Diese signifikante Diskrepanz tritt in einem Konzentrationsbereich auf, wo das Ferminiveau im Zuge der stöchiometriebedingten Verschiebung das Tal in N(E) verläßt und in ein neues elektronisches Band hineingeschoben wird (vergl. Abb. 37). Es ist daher vorstellbar, daß eine möglicherweise damit verbundene Änderung der Elektron-Phonon Wechselwirkung dazu führt, daß die bisherige Annahme der Proportionalität von λ und der Bandzustandsdichte $N(E_F)$ (Gleichung G.3) ihre Gültigkeit verliert. Zur endgültigen Klärung

dieser Frage sind jedoch noch detailliertere und genauere Messungen in diesem x-Bereich notwendig. Positiv zu vermerken bleibt, daß der $T_c(x)$-Verlauf und die Variation des Koeffizienten γ der elektronischen spezifischen Wärme mit x im gleichen Modell erklärt werden können.

2.Modell für die Substitution Rh→Ir

Die Substitution von Rh durch das im Periodensystem unterhalb von Rh stehende Ir verändert die d-Elektronenzahl nicht, so daß, und hierfür sind die Photoelektronenspektren ein deutlicher Hinweis, ein anderer Mechanismus als im Falle Rh→Ru für die T_c-Absenkung verantwortlich sein muß. Die in den EDC's festgestellten Verbreiterungen der Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte mit zunehmenden x waren Anlaß dafür, die Auswirkungen einer kontinuierlichen Verbreiterung der DOS auf T_c zu untersuchen.

Ausgangspunkt war wiederum die Approximation der berechneten totalen Zustandsdichte durch eine Überlagerung dreier Gauß-Funktionen von Abb. 50. Jede der drei Einzelkurven wurde bei festgehaltenem Peakintegral verbreitert, so daß die Gesamtzahl der Zustände erhalten blieb. Für eine Gauß-Kurve $g(x)\sim\alpha\exp(-x^2/2\sigma^2)$ bedeutet dies, daß das Produkt aus der Peakhöhe α und der Breite σ konstant gehalten wird. Die im Zuge der Verbreiterung auftretende, wenngleich sehr geringe Verschiebung von E_F zu höheren Energien wurde mitberücksichtigt. Aus den so bestimmten $N(E_F)$-Werten als Funktion des Grades der Verbreiterung und der Relation $\lambda\sim N(E_F)$ wurde mit Hilfe der McMillan Gleichung wie in Abschnitt G.1 beschrieben T_c berechnet. Die Normierung erfolgte diesmal auf die Verbindung YRh_4B_4. Die berechneten Werte T_c^{calc} sind zusammen mit den experimentellen T_c's für $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ im oberen Teil von Abb. 53 dargestellt. Bis zu einer Ir-Konzentration von 20% fallen die experimentellen und berechneten T_c-Werte praktisch zusammen. Hingegen sind im Bereich $0.20<x<0.60$ die theoretischen T_c's zu klein, für $x>0.60$ zu groß verglichen zu den experimentellen Daten. Die Analyse der Rechnungen zeigt, daß die T_c-Reduktion im wesentlichen auf die Abnahme der Peakhöhe α der Gauß-Kurve

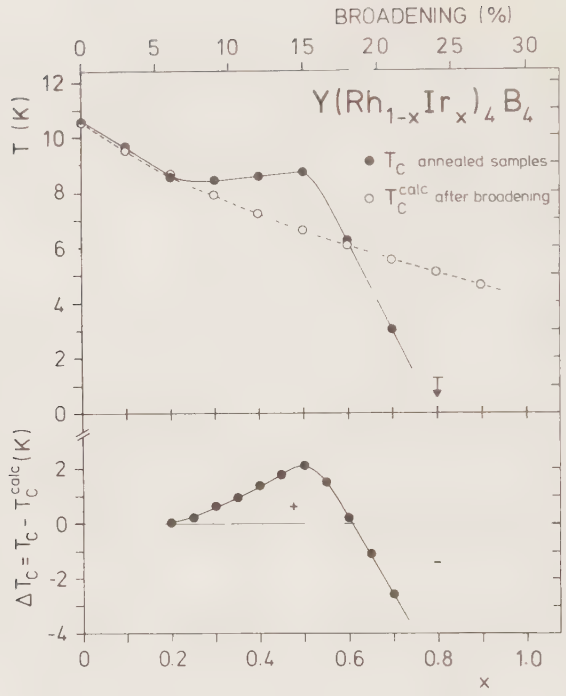


Abb. 53: Berechnete Übergangstemperaturen T_c^{calc} als Funktion des Verbreiterungsgrades der totalen DOS, sowie gemessene T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ (oberer Teil). Im unteren Teil ist die Abweichung der berechneten von den experimentellen Werten gezeigt.

bei E_F zurückzuführen ist und den Einfluß der E_F-Verschiebung bzw. des zunehmenden Überlapps der Gauß-Kurven überwiegt.

Die Simulation der in der Photoemission beobachteten Verbreiterung der Zustandsdichte führt stets zu einer stetigen T_c-Reduktion und kann nicht den in den supraleitenden Phasendiagrammen von $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ gemessenen T_c-Anstieg im Bereich $0.20<x<x_{cr}$ erklären. Die Idee war daher, nach einem möglichen zweiten Mechanismus zu suchen, der eine T_c-Variation wie im unteren Teil von

Abb. 53 bewirkt.

Ausgangspunkt war die Überlegung, daß die Zunahme der d-Bandbreite nicht nur durch eine Verbreiterung der Strukturen, sondern auch durch eine Verschiebung einzelner Bänder verursacht werden kann. Diese Überlegung wurde motiviert durch Zustandsdichtedaten für Rh- und Ir-Metall /Smith (1974c)/, die in Abb. 54 nach Faltung mit einer lorentzförmigen Analysatorfunktion[2] (FWHM = 0.5 eV) gezeigt sind. Man erkennt eine im Prinzip sehr ähnliche

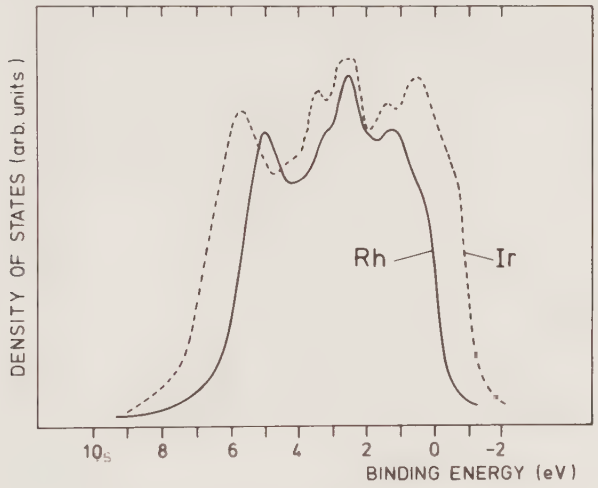


Abb. 54: Berechnete, verbreiterte Zustandsdichte von Rh und Ir /Smith (1974c)/. Der Nullpunkt der Bindungsenergien bezieht sich auf das Ferminiveau von Rh. Die Kurven sind bezüglich des Schwerpunkts ausgerichtet.

Struktur, jedoch ist der energetische Abstand singulärer Punkte der DOS in Ir vergrößert. In diesem Bild kann sowohl die Verbreiterung des d-Bandes bei E_F wie auch das allmähliche Auffüllen des

2) Dies diente in der Originalarbeit dazu, gemessene XPS-Spektren mit der berechneten DOS zu vergleichen.

Tales in N(E) durch eine substitutionsbedingte Verschiebung tieferliegender d-Zustände in Richtung E_F erklärt werden, was schließlich zu einem Überlapp mit dem Peak an der Fermikante führt. Ein derartiges Verhalten könnte auch die Unterschiede in den Fermikantenspektren von RhB und IrB erklären (vergl Abb. 49).

Die Auswirkungen auf T_c lassen sich in einem einfachen Modell untersuchen. In Abb. 55 sind die besetzten Zustände der totalen DOS gemäß der Rechnung von Freeman (1982) punktiert gezeichnet.

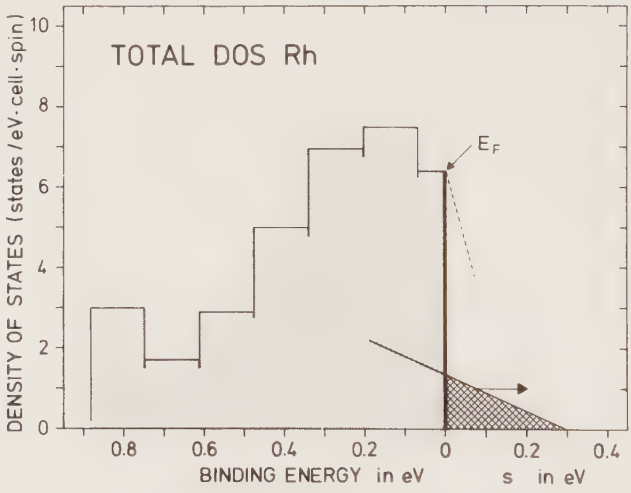


Abb. 55: Modell zur Berechnung der T_c-Änderungen aufgrund einer Verschiebung von d-Zuständen (siehe Text). Die für die Rechnung benutzten Parameter sind maßstäblich gezeichnet.

E_F wurde in die Mitte des entsprechende Histogrammbalkens gelegt. Der Verlauf des totalen DOS oberhalb E_F ist gestrichelt angedeutet, während die Ausläufer des verschobenen Bandes durch das schraffierte Dreieck idealisiert dargestellt sind. Es ist zu erwarten, daß bei genügend großer Verschiebung, d.h. bei genügend großem x, die Ausläufer durch das ursprüngliche Ferminiveau hindurchgeschoben werden. Dies hat zwei Auswirkungen:

i) zum einen wächst $N(E_F)$ aufgrund der zusätzlichen Zustände an.

ii) andererseits stellt sich ein neues Ferminiveau ein, indem vormals unbesetzte Zustände oberhalb E_F mit Elektronen aus den verschobenen Zuständen besetzt werden. Nach dem Verlauf der unbesetzten totalen DOS vermindert dies $N(E_F)$.

In dem beschriebenen Modell läßt sich E_F bzw. $N(E_F)$ als Funktion der kontinuierlichen Verschiebung s analytisch berechnen. Zur Bestimmung der resultierenden T_c-Änderung bezogen auf die x = 0.20 Probe (s = 0) der Legierungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ wurde wiederum die McMillan Gleichung benutzt (vergl. Kapitel G.1). Das Ergebnis gibt Abb. 56 wieder. Für kleine s-Werte steigt T_c zunächst an,

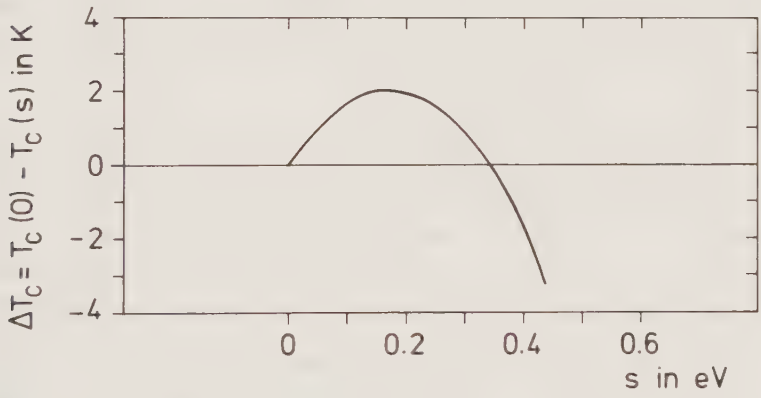


Abb. 56: T_c-Änderung als Funktion der Bandverschiebung s auf der Grundlage des Modells von Abb. 55.

was auf zusätzliche Zustände an der Fermikante zurückzuführen ist. Für s>0.2 eV macht sich dann zunehmend der Effekt des Angleichens des Ferminiveaus bemerkbar, welcher zu einer Verschiebung von E_F um unter 0.1 eV nach rechts und somit zu einer Reduktion von $N(E_F)$ führt. Insgesamt gibt die Kurve den ΔT_c-Verlauf von Abb. 53 sehr gut wieder.

In einem letzten Schritt wurde nun versucht, T_c unter Berücksichtigung sowohl einer Verbreiterung der Strukturen, wie auch einer Bandverschiebung zu berechnen. Das berechnete supraleitende Phasendiagramm und zum Vergleich die experimentellen T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ sind in Abb. 57 dargestellt. Sie zeigt, daß die Variation von T_c mit dem Ir-Gehalt der Proben in sehr guter Übereinstimmung zum Experiment mit dem beschriebenen Modell erklärt werden kann. Die Werte für die Bandverschiebung s ($s \leqq 0.5$ eV) liegen in der Größenordnung, wie sie aufgrund von Abb. 54 zu erwarten sind. Da die Ausläufer des substitutionsbedingt verschobenen d-Bandes für kleine x-Werte zunächst E_F nicht erreichen, wird verständlich, daß, wie in Abb. 57 vorausgesetzt, dieser Mechanismus erst ab einem gewissen Ir-Gehalt ($x \approx 0.25$) Auswirkungen auf T_c zur Folge hat. Schließlich liegt auch die für die Anpassung verwendete Größe des Verbreiterungsgrades (<20%) in dem Rahmen, wie ihn die Breite der Peaks in den DOS-Daten von Abb. 54 vorgibt, so daß auch in dieser Hinsicht der Fit keine unphysikalischen Parameter liefert.

Dennoch stellt sich in den Verbindungsreihen $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ eine andere Situation dar, als im Falle der pseudoternären Boride $R(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Die bei diesen Verbindungen in der Photoemission beobachteten E_F-Verschiebungen erlauben, unter Verwendung der Bandstrukturrechnungen, eine von 'first-principle' ausgehende T_c-Berechnung ohne zusätzliche Parameter. Für die Legierungsreihe $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ liefern die Photoelektronenspektren Hinweise auf Änderungen der elektronischen Struktur, die in dem oben beschriebenen Modell das $T_c(x)$-Verhalten erklären. Die dazu notwendigen Parameter können, nicht zuletzt auch wegen der geringen Größe der Änderungen ($\Delta E_F < 0.1$ eV), die zum Teil im Bereich der Genauigkeit des Experiments liegen, der Messung nicht direkt entnommen werden. Trotz dieser Einschränkungen bieten die Vorstellungen eine schlüssige Erklärung der supraleitenden Phasendiagramme dieser Verbindungen.

Abschließend sei noch darauf verwiesen, daß das Modell auch auch auf diejenigen Systeme $R(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$, in denen magnetische Seltene-Erd-Ionen das R-Untergitter besetzen, anwendbar ist. Wie

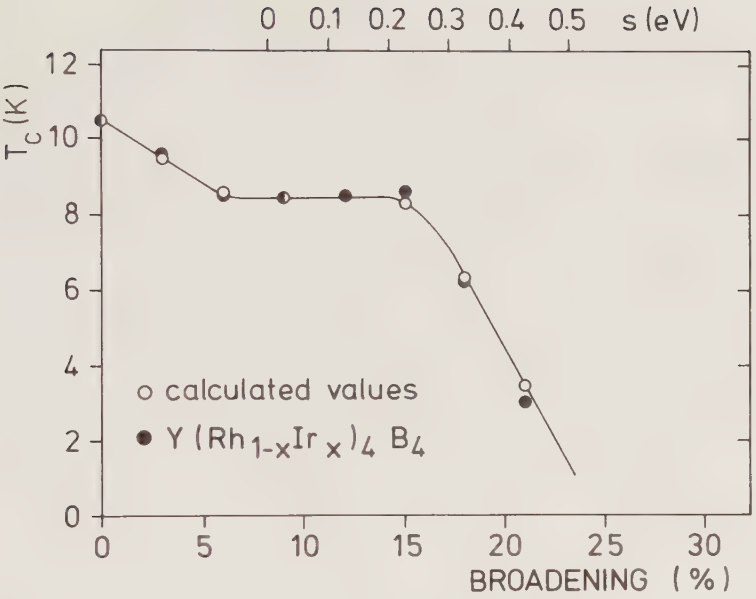


Abb. 57: Berechnetes supraleitendes Phasendiagramm (o) und zum Vergleich experimentelle T_c-Werte für $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ (●).

in Abb. 7 gezeigt, beobachtet man in den Legierungsreihen mit R = Er,Ho,Dy ebenfalls im Bereich $0.15<x<x_{cr}$ einen mehr oder weniger stark ausgeprägten T_c-Anstieg mit dem Ir-Gehalt x, der auf den Einfluß der d-Band Verschiebung bei der Substitution zurückgeführt werden kann. Hingegen tritt die in der nicht-magnetischen Verbindungsreihe $Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$ gemessene T_c-Reduzierung mit x für x nahe 0 ($0<x<0.20$) nur im Falle R = Er auf, während sie für R = Ho,Dy durch die ferromagnetische Ordnung in diesem Konzentrationsbereich (vergl. Abb. 9) überdeckt bzw. durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten magnetischen Momenten modifiziert wird. Folglich wird das $T_c(x)$-Verhalten in diesem Konzentrationsbereich neben den elektronischen auch stark von den magnetischen Eigenschaften bestimmt.

3.Übergangsbreiten des supraleitenden Phasenübergangs

Bedingt durch Inhomogenitäten in der Probe erfolgt der Übergang in die supraleitende Phase in einem Temperaturintervall ΔT_c, Übergangsbreite genannt. Inhomogenitäten auf mikroskopischer Skala treten bei mehrkomponentigen Legierungen allein schon durch die statistische Besetzung der Gitterplätze mit den verschiedenen Bindungspartnern auf. Das hat zur Folge, daß die tatsächliche Zusammensetzung in einem vorgegebenen Probenvolumen um den von außen durch die Mischung eingestellten Mittelwert schwankt. Ist nun, wie bei den untersuchten Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$, T_c mehr oder weniger stark von x abhängig, führen lokale x-Schwankungen bei einer integralen Meßgröße wie der ac-Suszeptibilität zu einer Verbreiterung des Abfalls von χ_{ac}.

Die für die Supraleitung maßgebliche Längenskala wird durch die Kohärenzlänge ξ bestimmt. Sie ist gegeben durch

$$\xi^2 = \frac{\Phi_o}{2\pi B^*_{c2}(0)} \qquad (G.7)$$

wobei $\Phi_o = h/2e$ das elementare Flußquant und $B^*_{c2}(0)$ das auf $T = 0$ extrapolierte,orbitale obere kritische Feld bezeichnet /Tinkham (1975)/. Nach der Theorie von Werthamer-Helfand-Hohenberg /Werthamer (1966)/ berechnet sich das kritische Feld zu $B^*_{c2}(0) = 0.69 \cdot B'_{c2} \cdot T_c$, wobei B'_{c2} die Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$ an der Stelle $T = T_c$ ist. Aus den H_{c2}-Daten von Müller (1981) läßt sich für YRh_4B_4 ein B'_{c2} zu etwa 0.4 T/K bei $T_c = 10.5$ K ermitteln. Dies würde mit Gleichung G.7 eine Kohärenzlänge von etwa 100 Å ergeben. Weiterhin muß aber berücksichtigt werden, daß die Substitution von Rh durch ein anderes Übergangsmetall T = Ru,Ir den Einbau zusätzlicher Streuzentren und damit eine Verkleinerung der mittleren freien Weglänge l bewirkt. Wegen

$$\xi(l) = [\xi(\infty) \cdot l]^{1/2} \qquad (G.8)$$

/Buckel (1977)/ führt dies zu einer Abnahme von ξ. Für eine über-

schlagmäßige Betrachtung scheint daher ein Wert von 50 Å sinnvoll, wie er auch für andere Übergangsmetall-Supraleiter typisch ist.

Die in neuerster Zeit von Gmelin (1985) durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme von $Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ im Magnetfeld bestätigen diese Abschätzung im nachhinein. Für die Probe mit $x = 0.10$ wurde ein $B_{c2}(0)$ von circa 9 T gefunden, woraus sich ein Wert für die Kohärenzlänge von $\xi \approx 60$ Å ergibt. Wegen Gleichung G.8 ist wiederum mit einer geringfügigen Abnahme von ξ für höhere Ru-Konzentrationen zu rechnen.

Aus den Gitterparametern läßt sich berechnen, daß sich in einem kugelförmigen Volumen mit einem Durchmesser $\xi = 50$ Å der Legierungsreihen $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ ungefähr 2500 Übergangsmetall-Atome (Rh,T) befinden. Sei N diese Gesamtzahl, dann gilt

Anzahl der Rh-Atome: $N_{Rh} = (1-x)\,N$

Anzahl der T-Atome: $N_T = x\,N$

Nach der Newton-Formel /Meschkowski (1968)/ ist die Wahrscheinlichkeit $p_N(x)$ im Volumen $4\pi(\xi/2)^3 / 3$ mit N Übergangsmetall-Atomen N_T T-Atome zu finden, wenn bei der Herstellung ein Mittelwert $\bar{x}$ eingestellt wurde

$$p_N(x) = \binom{N}{xN} \bar{x}^{xN} (1-\bar{x})^{(1-x)N} \qquad (G.9)$$

Für die praktische Berechnung ist Gleichung G.9 nicht anwendbar, da die Zahlen sowohl im Binomialkoeffizienten wie auch in den Exponenten die Kapazität üblicher Rechenmaschinen überfordern. Logarithmieren und Zusammenfassen ergibt jedoch

$$\ln p_N(x) = \sum_{n=xN+1}^{N} \ln n - \sum_{n=1}^{(1-x)N} \ln n + xN \ln \bar{x} + (1-x)N \ln (1-\bar{x}) \qquad (G.10)$$

womit sich die Verteilungskurve zu einem vorgegebene $\bar{x}$ bequem berechnen läßt. Da die Kurven jeweils für $\bar{x}$ und $1-\bar{x}$ bis auf eine Ach-

senspiegelung bezüglich der Mittelsenkrechten identisch sind, genügt es, sie für $0<\bar{x}\leq 0.50$ zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Abb. 58 dargestellt. Um die Kurven übereinander legen zu können, sind sie über der Abweichung vom Mittelwert $\Delta x = x-\bar{x}$ aufgetragen.

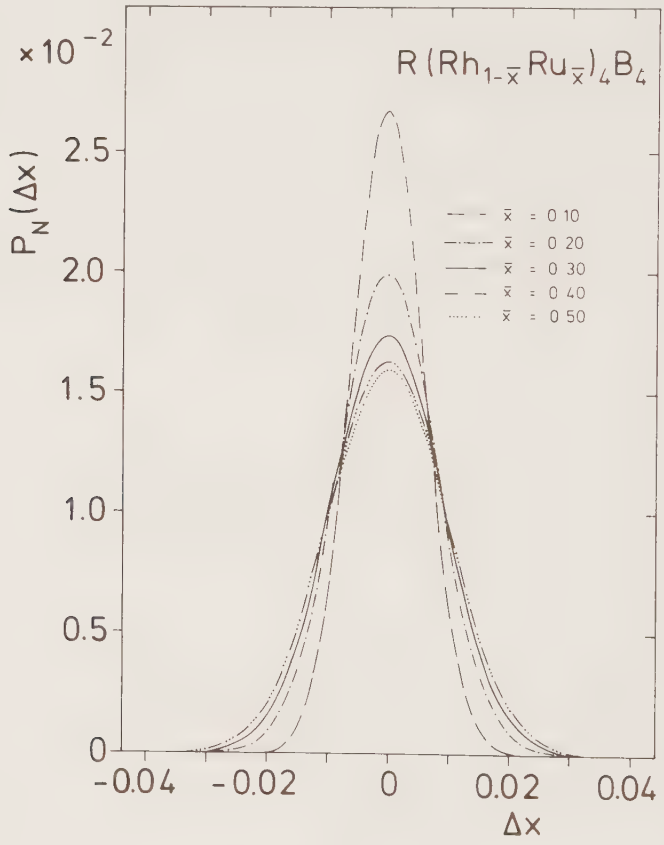


Abb. 58: Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_N(\Delta x)=p_N(x-\bar{x})$ für die Verbindungen $R(Rh_{1-\bar{x}}T_{\bar{x}})_4B_4$ in einem Volumen mit der Kohärenzlänge als Durchmesser xN T-Atome zu finden (N = Gesamtzahl der Übergangsmetall-Atome).

Im Bereich $0<\bar{x}<0.50$ sind die Verteilungen leicht asymmetrisch, was daran liegt, daß, statistisch gesehen, mehr Möglichkeiten existieren, nach oben als nach unten vom Mittelwert $\bar{x}$ abzuweichen. So ist $p_N(\bar{x}-x_o)$ stets etwas größer als $p_N(\bar{x}+x_o)$ für ein beliebiges, kleines x_o. Für $0.50<\bar{x}<1$ gilt sinngemäß das entgegengesetzte, während $\bar{x} = 0.50$ eine symmetrische Verteilung liefert. Schließlich gilt noch

$$\int_0^1 p_N(x)\,dx = \frac{1}{N} \qquad (G.11)$$

Um die Auswirkungen auf die gemessene Breite des supraleitenden Phasenübergangs zu verstehen, sei eine Probe betrachtet, für die $\bar{x}$ gerade im steilen T_c-Abfall des Phasendiagramms liegt. Seien weiterhin $x_{10\%}$ und $x_{90\%}$ folgendermaßen definiert

$$\int_0^{x_{10\%}} p_N(x)\,dx = \frac{1}{10}\cdot\frac{1}{N} := A_{10\%} \qquad (G.12)$$

$$\int_0^{x_{90\%}} p_N(x)\,dx = \frac{9}{10}\cdot\frac{1}{N} := A_{90\%} \qquad (G.13)$$

Dann beschreibt $A_{10\%}$ diejenigen zehn Prozent des Probenvolumens, die lokal eine kleinere T-Konzentration wie $x_{10\%}$ und somit ein höheres T_c aufweisen. Das bedeutet, daß bei $T = T_c(x_{10\%})$ bereits 10% der Probe supraleitend sind. Bei der Messung der ac-Suszeptibilität entspricht diese Temperatur natürlich dem 10%-Punkt der Übergangsbreite. Gleiches gilt für $A_{90\%}$ und $x_{90\%}$.

Eine ganz ähnliche Überlegung läßt sich anstellen, wenn $T_c(x)$ mit steigendem x zunimmt, wie bei den Verbindungen $R(Rh_{1-x}Ir_4)_4B_4$ für $\bar{x}<x_{cr}$. Lediglich bestimmt dann $T_c(x_{10\%})$ den 90%-Punkt, $T_c(x_{90\%})$ den 10%-Punkt des Abfalls der ac-Suszeptibilitätskurve.

In beiden Fällen kann, unter der Annahme, daß die $T_c(x)$-Kurve der 'midpoints' der Phasenübergänge die wahre $T_c(x)$-Abhängigkeit wiedergibt, eine theoretische Übergangsbreite $\Delta T_c^{theor} = |T_c(x_{10\%}) - T_c(x_{90\%})|$ aufgrund der statistischen Besetzung des Übergangsmetall-Gitters berechnet werden.

In Tabelle 2 sind die numerisch berechneten Werte für $x_{10\%}$ und $x_{90\%}$ bei verschiedenen Mittelwerten $\bar{x}$ zusammengestellt (N = 2500).

$\bar{x}$	$x_{10\%}$	$x_{90\%}$
0.10	0.0923	0.1077
0.20	0.1898	0.2103
0.30	0.2883	0.3118
0.40	0.3875	0.4126
0.50	0.4872	0.5128

Tabelle 2: 10%-Punkt $x_{10\%}$ und 90%-Punkt $x_{90\%}$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_N(x)$ für verschiedenen Mittelwerte $\bar{x}$.

Zur Berechnung von ΔT_c^{theor} wurde in den T_c-Diagrammen der 'midpoints' durch zusammengehörige Punkte jeweils eine Regressionsgerade gelegt und dann $T_c(x_{10\%})$ bzw. $T_c(x_{90\%})$ bestimmt. ΔT_c^{exp} ist den ac-Suszeptibiltätskurven entnommen. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse für die vier verschiedenen Legierungsreihen.

Die Tendenz innerhalb der Legierungsreihen wird richtig wiedergegeben, bei teilweise sehr guter Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten. Signifikante Diskrepanzen treten nur bei zwei Proben im steilen T_c-Abfall auf und sind zum Teil auf Unsicherheiten im wahren $T_c(x)$-Verlauf zurückzuführen. Weiterhin erweist sich ΔT_c^{theor} für $\bar{x}<x_{cr}$ gewöhnlich als zu klein gegenüber ΔT_c^{exp}. Die Ursache hierfür könnte darin liegen, daß neben den statistischen Inhomogenitäten bei der Herstellung auch Gitterdefekte, sowie Verspannungsfelder beim Abkühlen in die Probe eingebaut werden. Beides kann zu lokalen T_c-Variationen führen und zusätzlich die Übergangsbreiten erhöhen. Wie Tabelle 3 zeigt, sind diese Effekte im Bereich des steilen T_c-Abfalls jedoch klein gegenüber den von der statistischen Besetzung herrührenden, lokalen T_c-Variationen.

	x	ΔT_c^{exp} in mK	ΔT_c^{theor} in mK
$Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$	0.07	160	4
	0.20	170	18
	0.30	325	330
	0.37	582	2060
$Y(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$	0.10	130	12
	0.20	150	16
	0.30	220	18
	0.40	1020	1107
	0.50	1020	1124
$Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$	0.10	70	54
	0.20	110	74
	0.30	120	82
	0.40	370	87
	0.50	90	90
$Y(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$	0.10	95	152
	0.20	92	203
	0.30	70	28
	0.40	56	30
	0.50	83	31
	0.60	2660	618

Tabelle 3: Vergleich der experimentellen Übergangsbreiten ΔT_c^{exp} mit den theoretischen Werten ΔT_c^{theor}.

H. Einfluß der elektronischen Struktur auf die magnetischen Eigenschaften

Nachdem im vorherigen Kapitel das $T_c(x)$-Verhalten der pseudoternären Boride $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ durch die in der Photoemission beobachteten Änderungen der elektronischen Struktur erklärt werden konnte, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, inwieweit sich diese auch auf die magnetischen Eigenschaften auswirken. Die Betrachtungen werden in erster Linie für die Verbindungsreihen $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ und $Dy(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ angestellt. Einerseits findet hier ein Übergang in der magnetischen Ordnung von Antiferromagnetismus für $x<x_{cr}$ zu Ferromagnetismus für x nahe 1 statt. Andererseits wurde für diese Verbindungen die mikroskopische magnetische Struktur durch umfangreiche Neutronenstreumessungen (vergl. Kapitel E) geklärt.

1. Die RKKY-Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten

Da in den pseudoternären Boriden die Abstände R der magnetischen Seltenen-Erd-Ionen (≥5.3 Å) wesentlich größer sind als in den Reinelementen (≈3.5 Å), spielt die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung aufgrund der $1/R^3$-Abhängigkeit keine dominierende Rolle für den Aufbau einer langreichweitigen magnetischen Ordnung. Eine große Bedeutung wird der indirekten RKKY-Wechselwirkung (vergl. Abschnitt B.3) der lokalisierten magnetischen Momente zugeschrieben, welche durch die Leitungselektronen des Systems vermittelt wird /Coqblin (1977), Mattis (1981,1985), White (1983)/. Sie soll im folgenden kurz dargestellt werden.

Die Wechselwirkung zwischen lokalisierten 4f-Elektronen und den Leitungselektronen, in der Literatur gewöhnlich als s-f Wechselwirkung bezeichnet, kann in einem phänomenologischen Hamilton-Operator H durch ein Skalarprodukt beschrieben werden /Coqblin (1977)/

$$H = -\Gamma \underline{s} \cdot \underline{S} \qquad (H.1)$$

$\underline{s}$ bezeichnet den Spin der Leitungselektronen, $\underline{S}$ den Spin der 4f-

Elektronen und Γ die Kopplungskonstante der Wechselwirkung. Nach deGennes (1962) kann $\underline{S}$ ersetzt werden durch die Projektion auf den Gesamtspin $\underline{J}$

$$H = -\Gamma(g_J-1)\underline{s}\cdot\underline{J} \qquad (H.2)$$

wobei g_J der Landê-Faktor ist

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (H.3)$$

J ist dabei die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses $\underline{J}$, S die des Spins $\underline{S}$ und L die des Bahndrehimpulses $\underline{L}$. Nach den Hund'schen Regeln ergibt sich für

Ho: J = 8 S = 2 L = 6

Dy: J = 15/2 S = 5/2 L = 5

Die durch Gleichung H.2 beschriebene Wechselwirkung führt zu einer Spinpolarisation der Leitungselektronen in der Nähe des magnetischen Moments. Diese Polarisation wurde von Yosida (1957) unter folgenden Näherungen berechnet:

i) die die Wechselwirkung charakterisierende Größe Γ wird als konstant angenommen.
ii) die Wellenfunktionen $|k\sigma\rangle$ der Leitungselektronen werden in der Näherung freier Elektronen beschrieben.

$$|k\sigma\rangle = \exp\{i\underline{k}\cdot\underline{r}\}|\sigma\rangle \qquad (H.4)$$

Nach Coqblin (1977) ergibt sich dann die Spindichte $\rho_{\pm}$ der Leitungselektronen mit Spin 'up' ("+") bzw. 'down' ("-")

$$\rho_{\pm}(\underline{r}) = n \mp \frac{(3n)^2}{E_F}\pi(g_J-1)\Gamma\sum_n F(2k_F|\underline{r}-\underline{R}_n|)J_n^z \qquad (H.5)$$

n beschreibt die Dichte der Leitungselektronen pro Spinrichtung. Hierfür gilt in der Freien-Elektronen-Näherung

$$n = \frac{k_F^3}{6\pi^2} \qquad (H.6)$$

Die Funktion F errechnet sich nach dem folgenden Ausdruck

$$F(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{x^4} \qquad (H.7)$$

Die Summation in Gleichung H.5 erfolgt über alle an den Orten $\underline{R}_n$ lokalisierten Momente.

Die von dem magnetischen Moment $\underline{\mu}_n$ bzw. dem Gesamtdrehimpuls $\underline{J}_n$ am Ort $\underline{R}_n$ hervorgerufene Spinpolarisation wechselwirkt mit dem magnetischen Moment $\underline{\mu}_m$ am Ort $\underline{R}_m$. In zweiter Ordnung Störungsrechnung ist die Wechselwirkungsenergie W_{nm} gegeben zu

$$W_{nm} = \sum_{kk'\sigma\sigma'} \frac{\langle k\sigma|H|k'\sigma'\rangle\langle k'\sigma'|H|k\sigma\rangle f_k(1-f_{k'})}{E_k - E_{k'}} \qquad (H.8)$$

wobei die Einschränkung $E_k \neq E_{k'}$ gilt. f_k bzw. $(1-f_{k'})$ sind die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen der besetzten Zustände k bzw. der unbesetzten Zustände k'.

Die Gesamtwechselwirkungsenergie $W = \sum_{nm} W_{nm}$ erhält man nach Coqblin (1977) zu

$$W = \frac{(3n)^2}{2E_F}\pi\Gamma^2(g_J-1)^2 \sum_{nm} \underline{J}_n\cdot\underline{J}_m F(2k_F|\underline{R}_n-\underline{R}_m|) \qquad (H.9)$$

Mit Gleichung H.6 und dem Ausdruck für die Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermikante des freien Elektronengases

$$N(E_F) = \frac{3}{2}\frac{Z}{E_F} \qquad (H.10)$$

wobei $Z = n\cdot V$ die Zahl der Leitungselektronen beschreibt, erhält man (o.B.d.A. Volumen V = 1)

$$W = \frac{1}{2\pi} k_F{}^3 N(E_F)\Gamma^2(g_J-1)^2 \sum_{nm} \underline{J}_n\cdot\underline{J}_m F(2k_F|\underline{R}_n-\underline{R}_m|) \qquad (H.11)$$

Man erkennt, daß neben der Zustandsdichte an der Fermikante als Maß dafür, wieviele Leitungselektronen an der Wechselwirkung

teilnehmen, der Fermiimpuls k_F in die Berechnung von W eingeht. Für ihn gilt

$$k_F = \left[\frac{8\pi^2 m E_F}{h^2}\right]^{1/2} \qquad \text{(H.12)}$$

m bezeichnet die Elektronenmasse und h die Planck'sche Konstante. Eine Änderung von E_F, wie sie die E_F-Verschiebungen der Photoemissionsspektren von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ anzeigen, beeinflußt somit W entscheidend. Einerseits direkt über den k_F^3-Term, andererseits indirekt durch die Funktion F bzw. die durch E_F-Änderung hervorgerufene Variation der Zustandsdichte $N(E_F)$. Im folgenden Abschnitt soll nun untersucht werden, ob die Änderungen der elektronischen Struktur bei der Substitution Rh→Ru auch die Änderungen der magnetischen Eigenschaften erklären können und somit dieses Phänomen und der T_c-Abfall in der Legierungsreihe korreliert sind.

2.Modell für den Übergang von Antiferro- zu Ferromagnetismus im System $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$

Mit Gleichung H.11 ist es möglich, bei Kenntnis der Gitterstruktur, der Anordnung der magnetischen Momente und der elektronischen Parameter k_F und $N(E_F)$ die RKKY-Wechselwirkungsenergie zu berechnen (einzuschränken ist, daß die Kopplungskonstante Γ für die Legierungsreihe im Prinzip nicht bekannt ist; DeGennes (1962) gibt für die Seltenen Erden Gd,Tb,Dy und Ho Werte zwischen 0.14 eV und 0.16 eV an, so daß für eine vernünftige Abschätzung ein Wert in dieser Größenordnung sinnvoll erscheint). Diese Energie W muß kleiner als Null sein, damit die magnetische Ordnung zu einer Energieabsenkung des Systems führt. Die Substitution von Rh durch Ru und die damit verbundene x-abhängige Änderung von k_F,$N(E_F)$ und $F(k_F)$ führen dann zu einer Änderung der magnetischen Ordnung, wenn gilt: $W(x)>0$. Es wird sich schließlich eine neue magnetische Struktur einstellen, die wiederum die Gesamtenergie des Systems absenkt.

Dabei ist es in der Praxis natürlich nicht möglich anzugeben, welche Art der Ordnung sich nun einstellt. Kennt man jedoch die magnetische Struktur für verschiedene x-Werte (Neutronenstreuung) und die Variation der elektronischen Parameter (Photoemission, Zustandsdichterechnungen), so erlaubt Gleichung H.11 eine Vorhersage, für welches x die jeweilige magnetische Ordnung aus energetischen Gründen durch die RKKY-Wechselwirkung instabil wird. Diese x-Werte sollten dann das magnetische Phasendiagramm reproduzieren.

Für die Berechnung von W nötig sind zunächst die $k_F(x)$-Werte. Berücksichtigt man, daß Ru ein d-Elektron weniger als Rh besitzt, so reduziert sich die Dichte n der Leitungselektronen bei vollständiger Substitution um $\Delta n = 4/V_{Formeleinheit}$, wobei das Volumen einer Formeleinheit etwa 103 $Å^3$ beträgt. Somit gilt

$$n(x) = n(0) - x \cdot \frac{4}{V_{Formeleinheit}} \qquad (H.13)$$

Mit Gleichung H.6 erhält man dann für zwei Spinrichtungen

$$k_F(x)^3 = 3\pi^2 n(x) = 3\pi^2 n(0) - x \cdot \frac{12\pi^2}{V_{Formeleinheit}} \qquad (H.14)$$

$$k_F(x) = (k_F(0)^3 - 1.15 \cdot x)^{1/3} \qquad (H.15)$$

Für $k_F(0)$ gibt Terris (1985a) in den verwandten Verbindungen $ErRh_4B_4$ und $SmRh_4B_4$ einen Wert von 1.57 $Å^{-1}$ an. Kumagai (1983) schätzt im Modell des freien Elektronengases für $ErRh_4B_4$ einen Wert von 1.6 $Å^{-1}$ ab. Für die nachfolgenden Rechnungen wurde $k_F(0) = 1.63$ $Å^{-1}$ verwendet.

Wie schon bei der T_c-Berechnung in Kapitel G, wurde $N(E_F)$ als Funktion von x aus der berechneten Zustandsdichte von Freeman (1982) gewonnen. Um wiederum eine feinere x-Skale zu erhalten, ist die Anpassung mit drei Gauß-Funktionen von Abb. 50 verwendet worden.

Die Anordnung der magnetischen Momente geht in die Berechnung

von W explizit über die Gittersumme S ein

$$S = \sum_{nm} \underline{J}_n \cdot \underline{J}_m \, F(2k_F|\underline{R}_n - \underline{R}_m|) \qquad \text{(H.16)}$$

denn für die magnetischen Momente $\underline{\mu}$ gilt

$$\underline{\mu} = \mu_B g_J \underline{J} \qquad \text{(H.17)}$$

μ_B bezeichnet das Bohr'sche Magneton. Die Berechnung von S ist vergleichbar dem Problem der Madelung-Energie in einem Ionenkristall (vergl. Kittel (1976)). S(x) wurde bestimmt für die antiferromagnetische Struktur von $Ho(Rh_{0.90}Ru_{0.10})_4B_4$ und die ferromagnetische Anordnung in $Ho(Rh_{0.10}Ru_{0.90})_4B_4$ (siehe Kapitel E.4). Wegen der gleichen Gitter- und Magnetstruktur, sowie vergleichbarer Größe der magnetischen Momente, sind die Ergebnisse auch auf den Fall R = Dy übertragbar. Die für die Berechnung der Skalarprodukte $\underline{J}_n \cdot \underline{J}_m$ notwendige Größe und Orientierung der magnetischen Momente wurde in den Neutronenstreumessungen von Meinelt (1985a) und Motoya (1984) bestimmt.

x = 0.10: $\mu_a = 4.30\mu_B$ $\mu_b = 2.70\mu_B$ $\mu_c = 4.86\mu_B$

x = 0.90: $\mu_a = 4.50\mu_B$ $\mu_b = 0$ $\mu_c = 5.90\mu_B$

Die Gewichtsfunktion $F(2k_F|\underline{R}_n - \underline{R}_m|)$ in Abhängigkeit von $R_{nm} = |\underline{R}_n - \underline{R}_m|$ ist in Abb. 59 gezeigt. Durch das oszillatorische Verhalten wird je nach Abstand R_{nm} einmal eine antiferromagnetische (F>0), dann ferromagnetische (F<0) Anordnung der Momente favorisiert. Weiterhin bringt F den langreichweitigen Charakter der Wechselwirkung zum Ausdruck.

Für die vorliegende, nur geringfügig verzerrte NaCl-Struktur der Seltenen-Erd-Ionen und der damit kommensurablen Anordnung der magnetischen Momente läßt sich zeigen, daß der Wert der Gittersumme S_n

$$S_n = \sum_{m} \underline{J}_n \cdot \underline{J}_m \, F(2k_F R_{nm}) \qquad \text{(H.18)}$$

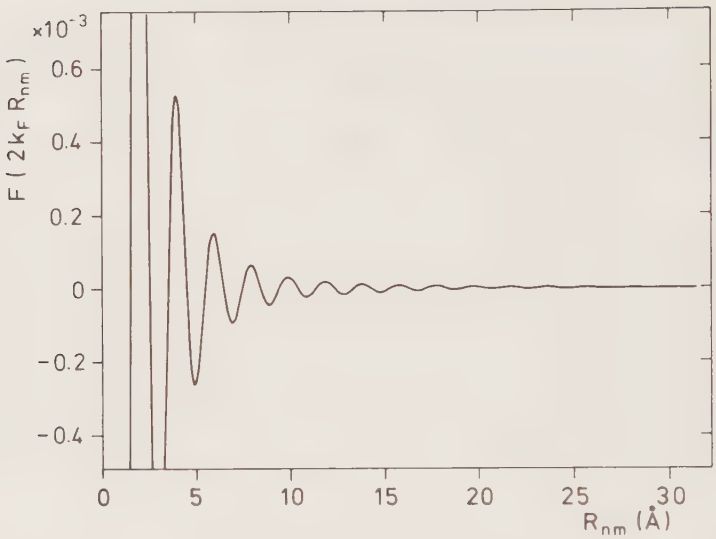


Abb. 59: Funktion $F(2k_F R_{nm})$ in Abhängigkeit vom Abstand R_{nm} zwischen zwei magnetischen Momenten (k_F = 1.6 Å^{-1}).

unabhängig vom Ort $\underline{R}_n$ und der Orientierung des Spins $\underline{J}_n$ des Aufatoms n ist. Den Argumenten von Kittel (1976) folgend läßt sich S dann auch schreiben als

$$S = \frac{1}{2} \sum_n S_n = \frac{A}{2} S_n \qquad \text{(H.19)}$$

wobei A die Anzahl der magnetischen Momente ist. Der Faktor 1/2 stellt sicher, daß jede Paarwechselwirkung nur einfach gezählt wird.

Terris (1985a) und Coqblin (1977) weisen darauf hin, daß aufgrund der endlichen mittleren freien Weglänge l der Leitungselektronen der oszillatorische Term F in der Wechselwirkungsenergie W mit dem Faktor $\exp(-R_{nm}/l)$ gedämpft ist. Somit gilt mit der Notation W = W*·const

$$W^* = k_F{}^3 N(E_F) \sum_m \underline{J}_n \cdot \underline{J}_m F(2k_F R_{nm}) \exp\{-R_{nm}/l\} \qquad \text{(H.20)}$$

Für die Rechnungen wurde ein Wert l = 50 Å verwendet. Die Summation in Gleichung H.20 erfolgte bis zu Abständen R_{nm} = 32 Å, was eine Berücksichtigung von 1252 Paarwechselwirkungen bzw. 33 Abstandsunterschalen bedeutet. Die Ergebnisse zeigt Abb. 60. Sie verdeutlicht, daß die antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente bis etwa x = 0.30 zu einer negativen Wechselwirkungsenergie und somit zu einer Energieabsenkung führt. Die Energiewerte variieren im Konzentrationsbereich $0.05<x<0.25$ nur gering, was im Einklang mit der in den $H_{c2}(T)$-Kurven beobachteten annähernden Konstanz der Néel-Temperaturen steht.

Die ferromagnetische Ordnung erweist sich für sehr kleine x-Werte erwartungsgemäß als energetisch ungünstig, liefert aber für $x>0.10$ dann auch eine negative Wechselwirkungsenergie. Dies, und die Tatsache, daß antiferromagnetische Übergänge in den χ_{ac}- und H_{c2}-Messungen nicht nur bis x = 0.30 sondern bis x = 0.37 gefunden werden (vergl. Abschnitt E.3,4), könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Dipol-Dipol Wechselwirkung und Kristallfeldeffekte nicht zu vernachlässigen sind und unter Umständen eine antiferromagnetische Ausrichtung unterstützen. Das ist möglicherweise auch der Grund dafür, daß im Bereich $x_{cr}<x<0.80$, wo die RKKY-Wechselwirkungsenergie für ferromagnetische Ordnung noch kleiner im Vergleich zu x nahe 1 ist, eine konkurrierende ferro- und antiferromagnetische Ordnung auftritt, obwohl die ferromagnetische Anordnung der Momente aufgrund der RKKY-Wechselwirkung günstiger erscheint, und so ein spinglasartiges Verhalten beobachtet wird.

Für $x\to0.80$ zeigt $W^{*}(x)$ für die ferro- bzw. antiferromagnetische Ordnung eine gegenläufige Tendenz. Im ersteren Fall nimmt die Energieabsenkung deutlich ab, während die antiferromagnetische Ordnung energetisch wieder günstiger wird. Dieses Verhalten ist insofern besonders interessant, als Meinelt (1985a) in seinen Neutronenstreumessungen an $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ für x = 0.80 erneut antiferromagnetische Ordnung findet, während in dem Übergangsbereich $x_{cr}<x<0.80$ keine langreichweitige magnetische Ordnung in der Neutronenstreuung nachweisbar war.

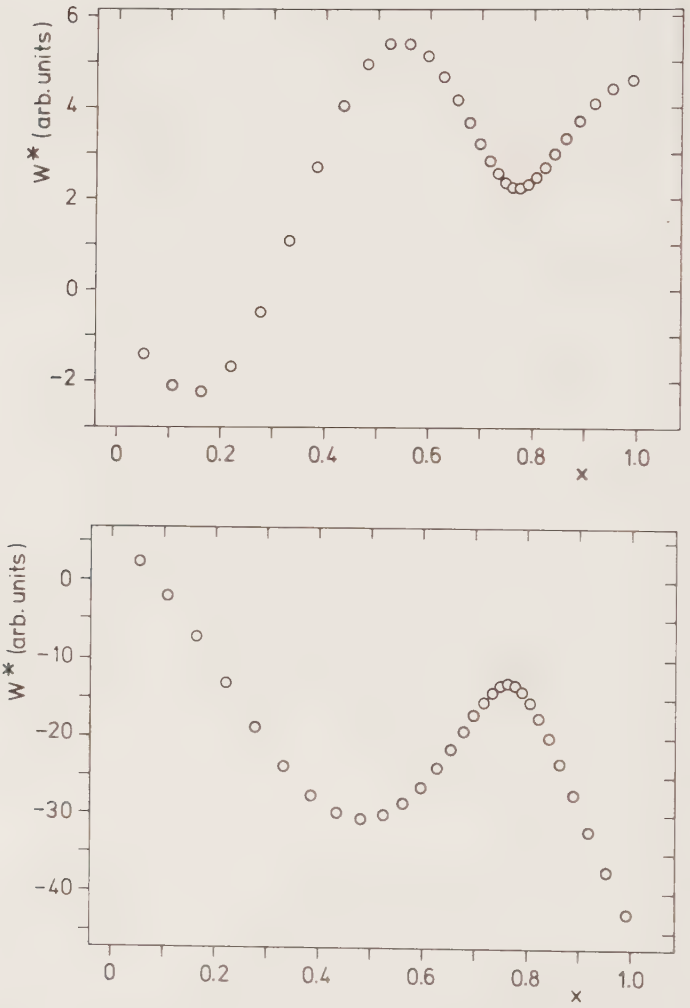


Abb. 60: Abhängigkeit der zur RKKY-Wechselwirkungsenergie W proportionalen Größe W^* von der Ru-Konzentration x für $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ unter Zugrundelegung der antiferromagnetischen Struktur für x = 0.10 (oberes Bild) bzw. der ferromagnetischen Struktur für x = 0.90 (unteres Bild).

Im Falle x>0.80 wird aufgrund der RKKY-Wechselwirkung die antiferromagnetische Ordnung wieder zunehmend ungünstiger, die Energieabsenkung für die ferromagnetische Struktur hingegen nimmt steil zu. Dies kann erklären, warum sich die ferromagnetische Ordnung in diesem Konzentrationsbereich nun durchsetzt und die gemessenen Curie-Temperaturen mit x zunehmen.

In obiger Beschreibung lassen sich also die stöchiometrieabhängigen Änderungen der magnetischen Eigenschaften von $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ qualitativ, was kritische Konzentrationen bezüglich magnetischer Stukturänderungen angeht, auch teilweise quantitativ durch die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften erklären. Wegen der gleichen Kristallstruktur und des sehr ähnlichen magnetischen Moments sollten die Ergebnisse auch auf R = Dy übertragbar sein. Die eingangs gestellte Frage, ob die x-abhängigen Änderungen der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften im Falle R = Ho und T = Ru korreliert sind, läßt sich in diesem Sinne positiv beantworten.

I. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden pseudoternäre Boride der Stöchiometrie $R(Rh_{1-x}T_x)_4B_4$ mit R = Ho,Y und T = Ru,Ir präpariert, sowie die supraleitenden und magnetischen Phasendiagramme (R = Ho) bestimmt. Was die supraleitenden Eigenschaften anbelangt, wurde in allen vier Legierungsreihen ein drastischer Abfall der supraleitenden kritischen Temperatur T_c bei Überschreiten einer kritischen Konzentration x_{cr} beobachtet, wie er auch bei anderen verwandten pseudoternären Systemen gefunden wurde. Die Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten bei einer kontinuierlichen Substitution sind in der Literatur schon seit vielen Jahren kontrovers diskutiert worden, ohne daß eine befriedigende Erklärung gegeben werden konnte. Einige experimentelle Fakten schienen jedoch darauf hinzudeuten, daß sie in den elektronischen Eigenschaften der Verbindungen zu suchen seien.

Diese zu charakterisieren war Ziel der hochauflösenden Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung an diesen Substanzen. Die Photoelektronenspektroskopie, bei der Untersuchung von Halbleitern beispielsweise seit vielen Jahren eingesetzt, stellt für die Anwendung auf Fragestellungen aus dem Gebiet der Supraleitung eine noch durchaus junge, zu den klassischen Verfahren, wie z.B. $c_p(T)$-, $\rho(T)$-, $H_{c2}(T)$ und $\chi(T)$-Messungen, komplementäre Methode dar. Von entscheidendem Vorteil für die Messungen erwies sich, daß mit der Synchrotronstrahlung eine intensive, hoch-monochromatische und durchstimmbare Photonenquelle zur Verfügung stand, die es erlaubte, durch Ausnutzung der Energieabhängigkeit partieller Wirkungsquerschnitte bzw. resonanter Photoemissionsmechanismen die partiellen Zustandsdichten in eindeutiger Weise zu bestimmen.

Die Spektren in dem für die Supraleitung so bedeutenden fermikantennahen Bereich haben gezeigt, daß unabhängig von der Besetzung des R-Untergitters die Substitution von Rh durch ein anderes Übergangsmetall T zwei verschiedene Effekte zur Folge hat. Im Falle T = Ru führt sie zu einer Entleerung der äußersten be-

setzten elektronischen Zustände und einer Verschiebung des Fermiveaus zu niedrigeren Energien. Daraus resultiert, wie ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen zeigt, eine Variation der Zustandsdichte an der Fermikante mit dem Konzentrationsparameter x, die quantitativ und qualitativ den $T_c(x)$-Verlauf erklärt. Besetzen Seltene-Erd-Ionen das R-Untergitter, so führt dies lediglich zu einer gesamten T_c-Absenkung im ganzen Konzentrationsbereich und zu einer Unterdrückung der Supraleitung für x nahe 1 durch das Einsetzen ferromagnetischer Ordnung. Der Mechanismus des T_c-Abfalls bei x_{cr} erweist sich jedoch als davon unbeeinflußt.

Aus den Valenzbandspektren im Falle T = Ir muß geschlossen werden, daß ein ganz anderer Mechanismus der T_c-Absenkung in diesen Systemen vorliegt. Werden die im hohen Maße an den Rh_4B_4-Clustern lokalisierten Rh 4d-Elektronen durch die stärker delokalisierten Ir 5d-Elektronen quasi-isoelektronisch ersetzt, wird einer Verbreiterung der Valenzbandstrukturen und eine Zunahme der Bandbreite beobachtet. In einem Modell konnte gezeigt werden, daß eine kontinuierliche Verbreiterung der Zustandsdichte und eine Bandverschiebung zu Variationen von $N(E_F)$ führt, die mit sehr guter Übereinstimmung den Verlauf des gemessenen supraleitenden Phasendiagramms für diese Verbindungsklasse reproduzieren können.

Diese Ergebnisse sollten sich auch auf andere pseudoternäre Systeme übertragen lassen bzw. erlauben Vorhersagen über die supraleitenden Eigenschaften bisher noch nicht untersuchter Legierungsreihen. Sie haben dazu motiviert, in der Gruppe pseudoternäre Boride mit T = Pd,Pt und Os zu studieren. Die bisherigen Daten für $Ho(Rh_{1-x}Os_x)_4B_4$ bezüglich des $T_c(x)$-Verlaufs bzw. des Wertes von x_{cr} bestätigen sehr gut die Vorstellungen. In diesem Zusammenhang erscheint auch das Studium der Verbindungsreihe mit T = Re sehr interessant. Hier sollte wegen der Reduktion um acht statt um vier d-Elektronen pro Formeleinheit die kritische Konzentration x_{cr} im Vergleich zu T = Ru nur etwa halb so groß sein, der T_c-Abfall also wesentlich früher erfolgen.

Schließlich wurde auf der Grundlage der in der Photoemission beobachteten Änderungen der elektronischen Struktur erstmals der Versuch unternommen, den im pseudoternären System $Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ auftretenden Übergang von Antiferromagnetismus für $x<x_{cr}$ zu Ferromagnetismus für x nahe 1 zu erklären. Es konnte gezeigt werden, daß sich dieses Phänomen auf die x-Abhängigkeit der indirekten RKKY-Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander zurückführen läßt. Gleichzeitig muß aus den Rechnungen geschlossen werden, daß der Einfluß der direkten Dipol-Dipol Wechselwirkung sowie Kristallfeldeffekte auf den Aufbau einer langreichweitigen magnetischen Ordnung nicht vernachlässigbar sind. Eine Analyse der Daten mit Hilfe einer Theorie, die sowohl die direkte dipolare wie indirekte Austausch-Wechselwirkung auf einer gemeinsamen Basis gleichzeitig berücksichtigt, scheint jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich /Terris (1985b)/.

Literaturverzeichnis

Abrikosov, A.A. (1961), L.P. Gorkov
Sov. Phys. JETP 12, 1243

Acker, F. (1981), H.C. Ku
J. Low Temp. Phys. 42, 449

Acker, F. (1982), H.C. Ku
Phys. Rev. B 25, 5692

Adrian, H. (1980), K. Müller, G. Saemann-Ischenko
Phys. Rev. B 22, 4424

Adrian, H. (1982), R. Müller, R. Behrle
Phys. Rev. B 26, 2450

Aronsson, B. (1960), E. Stenberg, J. Aselius
Acta Chem. Scand. 14, 733

Aronsson, B. (1962), E. Stenberg, J. Aselius
Nature 195, 377

Ashcroft, N.W. (1976), N.D. Mermin
Solid State Physics
(Holt, Rinehart & Winston, New York)

Baltensperger, W. (1963), S. Strässler
Phys. Cond. Materie 1, 20

Berglund, C.N. (1964), W.E. Spicer
Phys. Rev. 136, A1030

Bieger, H. (1983)
Doktorarbeit Universität Erlangen

Blasche, M. (1985)
nicht veröffentlicht

Briggs, D. (1977) (Hrsg.)
Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
(Heyden, London)

Brust, D. (1965)
Phys. Rev. 139, A489

Buckel, W. (1977)
Supraleitung
(Physik-Verlag, Weinheim)

Buckel, W. (1982), W. Weber (Hrsg.)
Proceedings of the IV.Conference on Superconductivity in d- and f-Band Metals
(Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Cardona, M. (1978), L. Ley (Hrsg.)
Photoemission in Solids I
(Springer, Berlin)

Carlson, T.A. (1975)
Photoelectron and Auger Spectroscopy
(Plenum-Press, New York)

Carlson, T.A. (1972), G.E. McGuire
J. Electron Spectros. 1, 161

Caroli, C. (1973), D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet, D. Saint-James
Phys. Rev. B 8, 4552

Chevrel, R. (1971), M. Sergent, J. Pringet
J. Solid State Chem. 3, 515

Codling, K. (1968), R.P. Madden
Phys. Rev. Lett. 167, 587

Coqblin, B. (1977)
The Electronic Structure of Rare-Earth-Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earth
(Academic Press, London)

DeGennes, P.G. (1962)
J. Phys. Rad. 23, 510

DeLong, L.E. (1981), H.B. MacKay, M.B. Maple
in Ternary Superconductors, S. 193
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Doniach, S. (1970), M. Sunjić
J. Phys. C 3, 285

Eberhardt, W. (1978a), G. Kalkoffen, C. Kunz
Nucl. Instr. Methods 152, 81

Eberhardt, W. (1978b)
Doktorarbeit Universität Hamburg

Fano, U. (1961)
Phys. Rev. 124, 1866

Feibelmann, P.J. (1974), D.E. Eastmann
Phys. Rev. B 10, 4932

Fertig, W.A. (1977), D.C. Johnston, L.E. DeLong, R.W. McCullum,
M.B. Maple, B.T. Matthias
Phys. Rev. Lett. 38, 987

Feuerbacher, B. (1978), B. Fitton, R.F. Willis (Hrsg.)
Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
(John Wiley & Sons, Chichester)

Fischer, Ø. (1982), M.B. Maple (Hrsg.)
Superconductivity in Ternary Compounds I
(Springer, Berlin)

Foner, S. (1974), E.J. McNiff, E.J. Alexander
Phys. Lett. 49A, 269

Freeman, A.J. (1978), T. Jarlborg, T.J. Watson-Yang
J. Mag. & Mag. Matls. 7, 296

Freeman, A.J. (1979), T. Jarlborg
J. Appl. Phys. 50, 1876

Freeman, A.J. (1982), T. Jarlborg
in Superconductivity in Ternary Compounds II, S. 167
M. Maple (Hrsg.)
(Springer, Berlin)

Gaspari, G.D. (1972), B.L. Gyorffy
Phys. Rev. Lett. 28, 801

Genicon, J.L. (1983), A. Sulpice, R. Tournier, B. Chevalier,
J. Etourneau
J. Physique Lett. 44, L725

Gerken, F. (1982)
Doktorarbeit Universität Hamburg

Ginzburg, V.L. (1957)
Sov. Phys. JETP 4, 153

Gmelin, E. (1979)
Thermochimica Acta 29, 1

Gmelin, E. (1981), K. Ripka
Cryogenics 21, 117

Gmelin, E. (1985)
nicht veröffentlicht

Hamaker, H.C. (1981a)
Doktorarbeit University of California, San Diego

Hamaker, H.C. (1981b), M.B. Maple
in Ternary Superconductors, S. 201
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Hamaker, H.C. (1981c), M.B. Maple
Physica B 108, 755

Hamaker, H.C. (1982), H.C. Ku, M.B. Maple, H.A. Mook
Solid State Commun. 43, 455

Hamaker, H.C. (1983a)
J. Low Temp. Phys. 51, 633

Hamaker, H.C. (1983b), G. Zajac, S.D. Bader
Phys Rev. B 27, 6713

Hamaker, H.C. (1983c), S.D. Bader, G. Zajac, R.N. Shelton,
A.J. Bevolo, H.E. Horng
Solid State Commun. 48, 589

Höchst, H. (1984), M.K. Kelly
Phys. Rev. B 30, 1708

Horng, H.E. (1981), R.N. Shelton
in Ternary Superconductors, S. 213
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Horng, H.E. (1982)
Doktorarbeit Iowa State University, Ames

Ibach, H. (1977) (Hrsg.)
Electron Spectroscopy for Surface Analysis
(Springer, Heidelberg)

Ishii, H. (1984), T. Miyahara, T. Hanyu, S. Yamaguchi
J. Phys. Soc. Jpn. 53, 2151

Iwasaki, H. (1983), M. Isino, K. Tsunokuni, Y. Muto
J. Mag. & Mag. Mat. 31-35, 521

Iwasaki, H.(1985), Y. Muto
in Proceedings of the International Conference on Materials
and Mechanisms of Superconductivity, Ames, USA
Physica B, wird veröffentlicht

Jarlborg, T. (1977), A.J. Freeman, T.J. Watson-Yang
Phys. Rev. Lett. 39, 1032

Johansson, L.I. (1978), J.W. Allen, T. Gustafsson, I. Lindau, S.B. Hagström
Solid State Commun. 28, 53

Johnson, R.L. (1983), J. Reichardt
Nucl. Instr. Methods 208, 791

Johnston, D.C. (1977)
Solid State Commun. 24, 699

Johnston, D.C. (1978), W.A. Fertig, M.B. Maple, B.T. Matthias
Solid State Commun. 26, 141

Johnston, D.C. (1982a), H.F. Braun
in Superconductivity in Ternary Compounds II, S. 11
M.B. Maple, Ø. Fischer (Hrsg.)
(Springer, Berlin)

Johnston, D.C. (1982b)
Solid State Commun. 42, 453

Joyner, D.J. (1981), O. Johnson, D.M. Hercules, D.W. Bullett, J.H. Weaver
Phys. Rev. B 24, 3122

Kalkoffen, G. (1978)
Doktorarbeit Universität Hamburg

Kasuya, T. (1956)
Prog. Theoret. Phys. 16, 45

Kittel, C. (1976)
Einführung in die Festkörperphysik
(Oldenbourg, München)

Klasson, M. (1974), A. Berndtsson, J. Hedman, R. Nilsson, R. Nyholm, C. Nordling
J. Electron. Spectros. 3, 427

Knauf, R. (1984a), R. Müller, H. Adrian, G. Saemann-Ischenko, R.L. Johnson
in Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics LT 17, Karlsruhe
U.Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl (Hrsg.)
(North-Holland, Amsterdam)

Knauf, R. (1984b), A. Thomä, H. Adrian, R.L. Johnson
Phys. Rev. B 29, 2477

Knauf, R. (1985), H. Adrian, A. Meinelt, R.L. Johnson
Phys. Rev. B 32, 2895

Koch, E.E. (1983) (Hrsg.)
Handbook of Synchrotron Radiation I
(North-Holland, Amsterdam)

Koopmans, T. (1934)
Physica 1, 104

Ku, H.C. (1979), B.T. Matthias, H. Barz
Solid State Commun. 32, 937

Ku, H.C. (1980a)
Doktorarbeit University of California, San Diego

Ku, H.C. (1980b), F. Acker, B.T. Matthias
Phys. Lett. 76A, 399

Ku, H.C. (1980c), F. Acker
Solid State Commun. 35, 937

Ku, H.C. (1981), H. Barz
in Ternary Superconductors
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Ku, H.C. (1984)
in Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics LT 17, Karlsruhe
U.Eckern, A. Schmid, H. Wühl (Hrsg.)
(North-Holland, Amsterdam)

Kumagai, K.(1983), F.Y. Fradin
Phys. Rev B 27, 2770

Kunz, C. (1979) (Hrsg.)
Synchrotron Radiation
(Springer, Berlin)

Kuzma, Yu.B. (1972), N.S. Biloniszko
Sov. Phys. Crystallogr. 16, 897

Lander, G.H. (1979), S.K. Sinha, F.Y. Fradin
J. Appl. Phys. 50, 1990

Langreth, D.C. (1971)
Phys Rev. B 3, 3120

Lenth, W. (1978)
Diplomarbeit Universität Hamburg

Ley, L. (1979), M. Cardona (Hrsg.)
Photoemission in Solids II
(Springer, Berlin)

Lindau, I. (1980), W.E. Spicer, H. Winnick, S. Doniach (Hrsg.)
Synchrotron Radiation Research
(Plenum-Press, New York)

Machida, K. (1979)
L. Low Temp. Phys. 37, 583

MacKay, H.B. (1980), L.D. Woolf, M.B. Maple, D.C. Johnston
J. Low Temp. Phys. 41, 639

Mahan, G.D. (1976)
Phys. Rev. 163, 612

Maple, M.B. (1980), H.C. Hamaker, L.D.Woolf, H.B. MacKay, Z. Fisk, W. Odoni, H.R. Ott
in Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems
J.E. Crow, R.P. Guertin, T.W. Mihalisen (Hrsg.)
(Plenum-Press, New York)

Maple, M.B. (1982a), Ø. Fischer (Hrsg.)
Superconductivity in Ternary Compounds II
(Springer, Berlin)

Maple, M.B. (1982b), H.C. Hamaker, L.D. Woolf
in Superconductivity in Ternary Compounds II, S. 99
M.B. Maple, Ø. Fischer (Hrsg.)
(Springer, Berlin)

Matsumoto, H. (1984), H. Umezawa, J.P. Whitehead
Phys. Rev. B 30, 1294

Matthias, B.T. (1972), M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper, H.E. Barz
Science 175, 1465

Matthias, B.T. (1977), E. Corenzwit, J.M. Vandenberg, H. Barz
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 74, 1334

Mattis, D.C. (1981)
The Theorie of Magnetism I
(Springer, Berlin)

Mattis, D.C. (1985)
The Theorie of Magnetism II
(Springer, Berlin)

McMillan, W.L. (1968)
Phys. Rev. 167, 331

Meinelt, A. (1985a)
Diplomarbeit Universität Erlangen

Meinelt, A. (1985b)
nicht veröffentlicht

Meschkowski, H. (1968)
Wahrscheinlichkeitsrechnung
(Bibliographisches Institut, Mannheim)

Misra, S.K. (1984), H. Postma
Phys. Rev. B 30, 1285

Moffat, W.A. (1978)
Handbook of Binary Phase Diagrams
(General Electric)

Mook, H.A. (1982), W.C. Koehler, M.B. Maple, Z. Fisk, D.C. Johnston, L.D. Woolf
Phys. Rev. B 25, 372

Motoya, K. (1984), C.F. Majkrzak, G. Shirane, H.C. Hamaker, M.B. Maple
Phys. Rev. B 30, 3743

Müller, P. (1980)
Doktorarbeit Universität Erlangen

Müller, R. (1981)
Diplomarbeit Universität Erlangen

Müller, R. (1984), A. Thomä, T. Theiler, H. Adrian, G. Saemann-Ischenko
in Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics LT17, Karlsruhe
U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl
(North-Holland, Amsterdam)

Muto, Y. (1981), H. Iwasaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, M. Ikebe, M. Isino
in Ternary Superconductors, S. 197
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Nass, M.J. (1981), K. Levin, G.S. Grest
Phys. Rev. Lett. 46, 614

Nemoshkalenko, V.V. (1974), B.G. Aleshin, Yu.N. Kucherenko, L.M. Sheludchenko
Solid State Commun. 15, 1745

Nölscher, C. (1984)
Doktorarbeit Universität Erlangen

Nozières, P. (1969), C.T. de Dominicis
Phys. Rev. 178, 1097

Nyholm, R. (1980)
Doktorarbeit Universität Uppsala, Schweden

Odermatt, R. (1974), Ø. Fischer, H. Jones, G. Bongi
J. Phys. C 7, L13

Okuda, K. (1980), M. Kitawaga, T. Sakakibara, M. Date
J. Phys. Soc. Jpn. 48, 2157

Ott, H.R. (1978), W.A. Fertig, D.C. Johnston, M.B. Maple, B.T. Matthias
J. Low Temp. Phys. 33, 159

Ott, H.R. (1982), G. Keller , W. Odoni, L.D. Woolf, M.B. Maple, D.C. Johnston, H.A. Mook
Phys. Rev. B 25, 477

Padalia, B.D. (1977), W.C. Lang, P.R. Norris, L.W. Watson
Proc. Roy. Soc. London A 354, 269

Powell, C.J. (1974)
Surf. Science 44, 29

Reichardt, J. (1984)
Doktorarbeit Universität Hamburg

Roas, B. (1985)
nicht veröffentlicht

Rossel, C. (1983)
Il Nuovo Cimento 2D, 1834

Rudermann, M.A. (1954), C. Kittel
Phys. Rev. 96, 99

Sakai, O. (1981), M. Tachiki, T. Koyama, H. Matsumoto, H. Umezawa
Phys. Rev. B 24, 3830

Seah, M.P. (1972)
Surf. Science 32, 703

Seah, M.P. (1979), W.A. Dench
Surf. Interf. Anal. 1, 2

Shelton, R.N. (1978), D.C. Johnston
in High-Pressure and Low-Temperature Physics, S. 409
C.W. Chu, J.A. Wollam (Hrsg.)
(Plenum Press, New York)

Shelton, R.N. (1980), C.U. Segre, D.C. Johnston
Solid State Commun. 33, 843

Shelton, R.N. (1981), C.U. Segre, D.C. Johnston
in Ternary Superconductors, S. 205
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Shelton, R.N. (1983), H.E. Horng, A.J. Bevolo, J.W. Richardson,
R.A. Jacobson, S.D. Bader, H.C. Hamaker
Phys. Rev. B 27, 7603

Shelton, R.N. (1985)
private Mitteilung

Shenoy, G.K. (1981), B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
Ternary Superconductors
(North-Holland, New York)

Siegbahn, K. (1967), C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg
ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy
(Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser IV, 20)

Smith, N.V. (1974a), L.F. Mattheiss
Phys. Rev. B 9, 1341

Smith, N.V. (1974b)
Phys. Rev. B 9, 1365

Smith, N.V. (1974c), G.K. Wertheim, S. Hüfner, M.M. Traum
Phys. Rev. B 10, 3197

Smith, N.V. (1983), F.L. Himpsel, E.E. Koch (Hrsg.)
Handbook of Synchrotron Radiation II
(North-Holland, Amsterdam)

Steiner, P. (1978), H. Hochst, S. Hüfner
Z. Physik B 30, 129

Steinhardt, R.G. (1972), J. Hudis, M.L. Perlman
Phys. Rev. B 5, 1016

Stör, J. (1976), F.R. Feely, G. Apai, P.S. Wehner, D.A. Shirley
Phys. Rev. B 14, 4431

Terris, B.D. (1985a), K.E. Gray, B.D. Dunlap
Phys Rev. Lett. 54, 2143

Terris, B.D. (1985b), K.E. Gray
Phys. Rev. Lett. 55, 1807

Theiler, T. (1984)
Diplomarbeit Universität Erlangen

Thomä, A. (1984)
Diplomarbeit Universität Erlangen

Tinkham, M. (1975)
Introduction to Superconductivity
(Mc Graw-Hill, Tokyo)

Todd, C.J. (1973), R. Heckingbottom
Phys. Lett. 42A, 455

Traum, M.M. (1974), N.V. Smith
Phys. Rev. B 9, 1353

Vandenberg, J.M. (1977), B.T. Matthias
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 74, 1336

Vining, C.B. (1981), R.N. Shelton
in Ternary Superconductors
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (Hrsg.)
(North-Holland, New York)

Voit, G. (1981)
Zulassungsarbeit Universität Erlangen

Weaver, J.H. (1981), C. Krafka, D.W. Lynch, E.E. Koch
Interner Bericht DESY F41, Hamburg

Werthamer, N.R. (1966), E. Helfand, P.C. Hohenberg
Phys. Rev. 147, 295

White, R.M. (1983)
Quantum Theory of Magnetism
(Springer, Berlin)

Woolf, L.D. (1979), D.C. Johnston, H.B. MacKay, R.W. McCullum, M.B. Maple
J. Low Temp. Phys. 35, 651

Woolf, L.D. (1980)
Doktorarbeit University of California, San Diego

Woolf, L.D. (1983), S.E.Lambert, M.B. Maple, F. Acker, H.C. Ku, W. Odoni, H.R. Ott
J. Low Temp. Phys. 51, 117

Yang, K.N. (1982), S.E. Lambert, H.C. Hamaker, M.B. Maple, H.A. Mook, H.C. Ku
in Proceedings of the IV.Conference on Superconductivity in d- and f-Band Metals, S. 217
W. Buckel, W. Weber (Hrsg.)
(Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Yosida, K. (1957)
Phys. Rev. 106, 893

Yvon, K. (1980), A. Grüttner
in Superconductivity in d- and f-Band Metals, S. 515
H. Suhl, M.B. Maple (Hrsg.)
(Academic Press, New York)

Yvon, K. (1982)
in Superconductivity in Ternary Compounds I, S. 87
Ø. Fischer, M.B. Maple (Hrsg.)
(Springer, Berlin)

Zwicknagel, G. (1981), P. Fulde
Z. Physik B 43, 23

Lebenslauf

am 3.11.1954	geboren in Nürnberg Eltern: Ernst Knauf, techn. Angestellter Hannelore Knauf, geb. Rabenstein, kfm. Angestellte
1961 - 1965	Besuch der Volksschule am Bielingplatz in Nürnberg
1965 - 1974	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Hans-Sachs-Gymnasiums in Nürnberg
Juni 1974	Abitur
1974 - 1976	Wehrdienst
Oktober 1976	Immatrikulation an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Physik
November 1978	Diplom-Vorprüfung in Physik
März 1980	Diplomarbeit am Physikalischen Institut bei Prof. G. Saemann-Ischenko
November 1981	Diplom-Hauptprüfung in Physik
ab 1.12.1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut
ab 1.11.1984	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko für die Anregung zu dieser Arbeit, seine Unterstützung und Förderung zum Besuch auswärtiger Forschungseinrichtungen und Institute, sowie die überaus angenehme Zusammenarbeit. Sein stetiges Interesse und der gewährte Freiraum haben viel zum Gelingen beigetragen.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. H. Adrian für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, sowie meinen Kollegen R. Behrle und R. Blank für die freundschaftliche Zusammenarbeit seit Studienbeginn danken.

Von den Mitgliedern der Erlanger Supraleitungsgruppe seien besonders R. Blank und A. Thomä hervorgehoben, die mich bei der Probenherstellung unterstützt bzw. teilweise eigene Proben zur Verfügung gestellt haben. Mein Dank gilt ebenso A. Meinelt, der mir seine Neutronenstreuergebnisse überließ, sowie die Messungen am Mischkryostaten durchführte.

Meinen Kollegen R. Adlwarth, A. Grassmann, U. Hagen, G. Lamatsch, Dr. W. Schmidt und K. Söldner von der Oberflächengruppe danke ich für die Unterstützung und Mithilfe bei gemeinsamen Aufbauprojekten und Experimenten. A. Grassmann war bei der Erstellung von Auswerteprogrammen behilflich.

Den übrigen, auch ehemaligen Mitgliedern unserer Gruppe Dr. J. Bieger, M. Blasche, F. Bömmel, B. Hensel, G. Holter, M. Kerling, B. Kandolf, R. Köllner, Dr. M. Lehmann, Dr. C. Nölscher, F. Pfirsch, W. Schindler, B. Schuster, Dr. L. Söldner, H. Stüwe, T. Theiler und W. Woznik sei für das angenehme Arbeitsklima gedankt.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung von Herrn Prof. Dr. M. Cardona und seiner Arbeitsgruppe vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Ihm und Dr. habil. L. Ley sei hierfür und die gewährte Gastfreundschaft während meiner Aufenthalte in Stuttgart gedankt. Im besonderen Maße bin ich aber Herrn Dr. R. L. Johnson, sowie seinen

Mitarbeitern Dr. H. Fock, Dr. J. Ghijsen, Dr. R. Kärcher, Dr. M. Taniguchi und H. Kölln für die unermüdliche Mithilfe in den vielen Meßzeiten bei HASYLAB zu Dank verpflichtet.

Herr Prof. Dr. E. Gmelin vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und M. Blasche haben freundlicherweise die spezifischen Wärme Messungen durchgeführt, wofür ich ihnen an dieser Stelle danken möchte.

Viele Beschäftigte der gemeinsamen Einrichtungen am Erlanger Physikalischen Institut, besonders die Herren G. Muhr, G. Heimpel, P. Nickl, D. Harrer und G. Merkel, haben durch ihre Arbeit viele Experimente erst möglich gemacht. Ihnen und Frau Chucolowius für das Anfertigen der Bilder gebührt ebenfalls Dank.

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990